Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

164. BAND, 1. HEFT

VORTRÄGE DER ARBEITSTAGUNG ÜBER
ANALYSEN GASFÖRMIGER UND FLÜSSIGER KOHLENWASSERSTOFFE
UND DEREN DERIVATE MIT PHYSIKALISCHEN METHODEN

MIT 125 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 3. OKTOBER 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1958

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

164. BAND

MIT 173 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1958

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 164. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Bayer, E., G. Kupfer und K.-H. Reuther, Anwendung der Gaschromatographie zur Analyse künstlicher und natürlicher Aromastoffe. Mit 8 Textabbildungen 1

Bergmann, G., und D. Jentzsch, Quantitative Mehrkomponentenanalysen. I. Gaschromatographische Untersuchungen von Phenolgemischen. Mit 10 Textabbildungen 10

Bode, H., und H. Mösenthin, Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Selen. Mit 2 Textabbildungen 232

Calderón, L. N., und H. Ehrhardt, Ein Verfahren zur Korrektur der inversen Matrix bei chemischen Analysen mit dem Massenspektrometer. Mit 2 Textabbildungen 30

Dahmen, E. A. M. F., und J. D. van der Laarse, Analyse von cyclopentadienhaltigen Produkten mit besonderer Berücksichtigung der Gaschromatographie. Mit 19 Textabbildungen 37

Gopalakrishna, V., and Bh. S. V. Raghava Rao, Colorimetric Estimation of Zirconium with Nitroso R-Salt. With 3 Figures in the Text 384

Günzler, H., Die Kombination physikalischer Meßverfahren bei chemischen Analysen 49

Hahn, G., Kritische Überprüfung des Verfahrens zur Trennung verschieden strukturierter Aluminiumoxyde in Ventilschichten 379

Hoffmann, E. G. (nach Arbeiten von E. G. Hoffmann, zusammen mit B. de Jong, K. Schneider und G. Schomburg), Analyse gesundheitsschädlicher Lösemittel in technischen Gemischen. Vergleichende Betrachtung der Anwendung von Infrarot-Spektroskopie und Gaschromatographie. Mit 13 Textabbildungen 182

Hunsmann, W., Analyse von acetylenhaltigen Gasgemischen nach verschiedenen Methoden. Mit 2 Textabbildungen 57

Janák, J., und R. Komers, Trennung von einwertigen und zweiwertigen Phenolen mittels Gaschromatographie. Mit 2 Textabbildungen 69

Janák, J., und K. Tesařík, Automatisierung des Gaschromatographen für Volumenmessung. Mit 3 Textabbildungen 62

Katwijk, J. van, Erfahrungen mit der Automatisierung der massenspektrometrischen Gasanalyse. Mit 3 Textabbildungen 73

Kienitz, H., Auswertung, Fehler und Fehlerkritik bei physikalischen Analysen. Mit 5 Textabbildungen 80

Kőszegi, D., und É. Salgó, Die quantitative Oxydation von Ammoniumverbindungen und Formaldehyd mit Brom (Bromat-Bromid) in saurer Lösung. Mit 1 Textabbildung 320

Lassner, E., und R. Scharf, Zur komplexometrischen Bestimmung von Uran(VI) mit ÄDTA und PAN-Indicator 398

Lipžinsky, A., und M. Krstewa, Quantitative Bestimmung des Bleis nach dem Verfahren der Oxydations-Innerelektrolyse durch anodische Abscheidung als Blei(IV)-oxyd. Mit 2 Textabbildungen 246

Luft, K. F., Über nichtdispersive Ultrarotanalysengeräte. Mit 8 Textabbildungen 100

Luther, H., Spektroskopische Methoden als Hilfsmittel zur Lösung chemisch-technischer Probleme. Mit 10 Textabbildungen 109

Majumdar, A. K., and S. P. Bag, β-Aminopicolinic Acid as a Reagent for the Gravimetric and Volumetric Estimation of Palladium 394

Seite

Nodop, G., Gaschromatographische Analysen von Reinstäthylen. Mit 5 Textabbildungen 120

Pilz, W., Die Bestimmung des Pflanzenschutzmittels Metasystox-i. I. Mitteilung. Die Gehaltsbestimmung in technischen Produkten und Formulierungen 241

Proctor, W. G., Chemical Analysis by Means of Nuclear Magnetic Resonance. With 9 Figures in the Text 127

Rao, G. Gopala, and G. Somidevamma, Ferrimetric Determination of Phosphite; Catalysis by Palladium Chloride 391

Raupp, G., Wahl der stationären Phase für die qualitative gaschromatographische Analyse. Mit 4 Textabbildungen 135

Reiss, R., Quantitative Bestimmung von Hydrazobenzol mit alkalischer Permanganatlösung 402

Reuter, A., K. O. Johne und J. Lieb, Beitrag zur Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Abgasen von Dieselmotoren . . . 335

Scherhaufer, A. M., Zur Bestimmung des Selens mit Eisen(II)-sulfat. Mit 1 Textabbildung 327

Schomburg, G., Zur quantitativen Auswertung von Fraktogrammen der Verteilungschromatographie. Wärmeleitfähigkeitsmethode. Mit 5 Textabbildungen 147

Schwenk, U., und E. Weber, Ersatz der Podbielniak-Destillation durch eine Kombination von Gaschromatographie und Gravimetrie. Mit 2 Textabbildungen 159

Singewald, A., Zur Farbreaktion von Anhydrobisindandion (Mikrobestimmung von Fettaminen bei der Kalisalz-Aufbereitung). Mit 6 Textabbildungen 219

Sommer, L., Spektrophotometrische Titanbestimmung mit Chromotropsäure. Mit 7 Textabbildungen 299

Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, Studies in Bivalent Chromium Salts. Part VII. Estimation of Bivalent Tin, Hexavalent Uranium and Pentavalent Vanadium 314

Taubert, R., Der Interferenzeffekt in der Massenspektrometer-Ionenquelle. Mit 15 Textabbildungen 164

Wetzel, H., Notiz über eine Verbesserung der Apparatur von Weygand und Werner für quantitative Hydrierungen. Mit 1 Textabbildung 407

Xavier, J., 2-Mercaptobenzimidazole (2-Benzimidazolethiol) as a Colorimetric Reagent for Palladium. With 3 Figures in the Text 250

Ziegler, M., Die photometrische Bestimmung des Kupfers mit Violursäure. Mit 2 Textabbildungen 387

Ziegler, M., und W. Rittner, Die Trennung des Molybdäns von Vanadium durch Anionenaustauscher als Thioglykolatkomplex und die photometrische Bestimmung des Vanadiums mit Thioglykolsäure. Mit 3 Textabbildungen . 310

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemein analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Gaschromatographie (J. Janák und K. Tesařík; J. Janák; J. Janák und K. Tesařík; M. C. Simmons und L. R. Snyder; J. Sverak und P. L. Reiser). Mit 1 Textabbildung 337

Papierchromatographie (J. Gasparič und M. Večeřa; R. L. Clements; E. C. Fiebig und H. Siegel) 339

Trennung von Stereoisomeren durch Gegenstromverteilung (G. Kortüm und A. Bittel) 340

Fortschritte in der Herstellung und im Gebrauch von Ionanaustauschern (D. K. Hale; E. Blasius und G. Olbrich; J. A. Grande und J. Beukenkamp; M. Fujimoto) 340

Verwendung von Anionenaustauschern zur Trennung und Bestimmung organischer Säuren (H. Reinbothe; J. K. Palmer) 340

Seite
Polarographische Analyse kleiner Mengen strömender Lösungen (V. Vojíř). Mit 1 Textabbildung . . . 341
Schmelzpunktsbestimmung auf 0,1 Grad (K. Rast; K. Rast) . . . 341
Kontrolle der Reinheit und der Stabilität von Dimethylformamid (F. Oehme; L. R. Dawson, M. Golben, G. R. Leader und H. K. Zimmermann) . . . 343
Bestimmung von Oxin, Oxinderivaten und einigen Metalloxinaten (L. Serrano-Berges und M. Herrero-Lancina; Ch. H. Hill, H. Tai, A. L. Underwood und R. A. Day jr.) . . . 343
Verwendung von Xylenolorange als Indicator für komplexometrische Titrationen (J. Kinnunen und B. Wennerstrand) . . . 344
Diacetyltoluol-3,4-dithiol (Diacetyldithiol) (R. E. D. Clark) . . . 345
Abtrennung der Erdalkaligruppe im Gang der qualitativen Analyse, unmittelbar nach der Silbergruppe (L. S. Bark) . . . 345
Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie (L. Erdey, É. Bányai und F. Paulik; L. Erdey und É. Bányai) . . . 345
UV-Analysenlampe (R. Kürner) . . . 346
Fluorimetrische Untersuchung an einer vielseitig verwendbaren Meßanordnung (C. A. Parker und W. J. Barnes) . . . 346
UR-Gasanalysengeräte (H. Hummel) . . . 346
Wirksamkeit von Drehbandkolonnen (A. G. Nerheim) . . . 347
Zwei Laboratoriumsapparaturen zum Arbeiten mit Flüssigkeiten (W. P. Kemp und K. W. Ponting). Mit 2 Textabbildungen . . . 347
Literatur (H. Harms) . . . 408
Leistungsfähigkeit einiger moderner analytischer Trenn- und Bestimmungsverfahren (S. dal Nogare und L. W. Safranski) . . . 409
Spektralanalyse (J. Derkosch und H. Neuninger) . . . 409
Formel zur Umrechnung von mittleren Dispersionen (H. M. Eby und R. A. Klett; A. Sankin, C. C. Martin und M. R. Lipkin) . . . 410
Flammenphotometrie (F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und M. C. Asunción-Omarrementería; F. Burriel-Martí und J. Ramírez-Muñoz; E. Bianchi; E. Bianchi) . . . 410
Röntgenbeugungsanalyse (T. E. Beukelman) . . . 411
Quantitative Analysen mit dem Röntgendiffraktometer (L. Alexander und H. P. Klug; L. E. Copeland und R. H. Bragg) . . . 412
Infrarotspektrometrie (H. W. Thompson) . . . 412
Überblick über die Anwendungsmöglichkeit und Arbeitsweise der Adsorptionsmikrochromatographie auf dünnen Schichten (E. Demole) . . . 413
Gaschromatographie (E. Cremer und L. Roselius; W. Schuhknecht; H. M. Tenney; H. S. Knight; F. T. Eggertsen, H. S. Knight und S. Groennings; F. T. Eggertsen und H. S. Knight; F. T. Eggertsen und S. Groennings; J. F. Lovelock; I. G. McWilliam und R. A. Dewar; W. Carruthers, R. A. W. Johnstone und J. R. Plimmer; J. L. Ogilvie, M. C. Simmons und G. P. Hinds jr.). Mit 1 Textabbildung . . . 413
Spektrochromatographie (J. Franc und J. Jokl). Mit 1 Textabbildung. . . . 419
Aussalzchromatographie (R. Sargent und W. Rieman III; R. Sargent und W. Rieman III; A. Breyer und W. Rieman III) . . . 420
Strom-Spannungskurven von Ionenaustauschern (A. Peter und J. Coursier) 420
Berechnung der Mengen an Eluierlösungen (J. Coursier und J. Huré) . . . 421
Quantitative Berücksichtigung des elektroosmotischen Effekts bei der papierelektrophoretischen Bestimmung von Beweglichkeiten (Y. Legoux und S. de Mende) . . . 421
Potentiometrische Titrationen geringer Volumina nichtwäßriger Lösungen (J. T. Stock). Mit 1 Textabbildung . . . 421
Potentiometrische Analyse von Säuregemischen mit Tetra-n-butylammoniumhydroxyd (G. A. Harlow und G. E. A. Wyld; R. H. Cundiff und P. C. Markunas; G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld; G. A. Harlow und G. E. A. Wyld; J. Hine und M. Hine) . . . 422
Polarographie (W. Kemula und Z. Kublik; J. F. Coetzee und I. M. Kolthoff; I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee; D. L. Love). Mit 2 Textabbildungen 422

Seite

Verwendung der rotierenden Quecksilbertropfelektrode bei polarographischen Analysen und amperometrischen Titrationen von mikromolaren Lösungen (N. Tanaka, T. Koizumi, T. Murayama, M. Kodama und Y. Sakuma; W. Stricks und I. K. Kolthoff; N. Tanaka) 425
Übersicht über die Möglichkeiten des Satzes von Radionukliden (E. Broda) 426
Verfahren zur Bestimmung der Vicosität (W. Ruziczka) 426
Komplexometrie (ÄDTA-Titrationen) (R. Přibil; R. Přibil; A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka; R. Belcher, R. A. Close und T. S. West) 426
Untersuchungen über verschiedene Indicatoren (R. Belcher) 427
Störung des Trennungsganges der Kationen bei qualitativen Analysen durch Borationen (O. B. Hayes und J. Winterburn) 428
Lötrohrproben bei qualitativen, anorganischen Analysen (R. Belcher, R. Harrison und W. I. Stephen) 428
p_H-Standardlösungen in Methanol (C. L. de Ligny und P. F. M. Luykx; R. G. Bates) 428
Gasverteilungschromatographie der Bestandteile von Azeotropen und von Destillatfraktionen ternärer und quaternärer Lösungsmittelgemische (J. F. Haskin, G. W. Warren, L. J. Priestley jr. und V. A. Yarborough) 429
Potentiometrische Titration einiger organischer und anorganischer Basen (W. J. Kirsten, A. Berggren und K. Nilsson) 429
Bemerkungen zur Permanganat-Arsentrioxyd-Titration (A. V. de Thomas und W. C. Purdy) 429
Heizbare Küvette für IR-Spektroskopie bei höheren Temperaturen (A. L. Olsen) 430
Gerät zur kontinuierlichen Elektrochromatographie (H. H. Strain) 430
Gerät zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit und zur Messung von Dielektrizitätskonstanten (V. S. Griffiths) 431
Titrimeter für die differentielle Potentiometrie und für Dead stop-Titrationen (J. T. Stock) 431
Herstellung von Capillarfedern für registrierende Instrumente (A. C. Arcus) . 431
Cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure nebeneinander (L. J. Csányi und F. Solymosi; L. J. Csányi und F. Solymosi; L. J. Csányi und F. Solymosi) 431

II. Analyse anorganischer Stoffe

Reaktionen von Dipikrylamin mit Cs, Rb, K und NH_4 (V. Kouřím, J. Krtil und C. Konečný) 254
Bestimmung der unlösliche Jodide bildenden Ionen von Silber, Palladium(II) und Kupfer(I) (Gy. Tölgyessy und P. Schiller). Mit 1 Textabbildung . . 255
Gold (S. Cosma und I. Lupşa; M. Bobtelsky und J. Eisenstadter) 255
Photometrische Mikrobestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure und Methylenblau (D. Ch. Nonowa) 256
Radiochemische Trennungsverfahren für Barium, Strontium, Calcium und Silber (D. N. Sunderman und W. W. Meinke) 256
Colorimetrische Zinkbestimmung (H. F. Liddel und S. M. Williams) 257
Aluminium (G. B. Pasovskaja; M. E. Bertin und A. H. Guerrero) 258
Cyanid und Sulfid (S. P. Jankov; J. S. Hanker, A. Gelberg und B. Witten) 259
Quantitative Bestimmung kleiner Mengen Germanium (A. Fernández-Segura, A. A. Garmendia und E. L. Pella) 260
Fluorimetrische Reagentien auf zweiwertiges Zinn (J. R. A. Anderson und J. L. Garnett; J. R. A. Anderson und S Lenzer-Lowy; J. L. Garnett und L. C. Lock) 260
Blei (E. Popper, N. Ariton und R. Popa Crăciuneanu; E. Popper, V. Junie und L. Popa) 261
Titan, Germanium, Zirkonium, Zinn und Thorium (H. Sano; K. Kimura und H. Sano) 261
Tüpfelnachweis von Hydrazin (B. R. Sant) 261

Seite
Phosphat (M. Vancea, C. Liteanu und M. Voluşniuc; K. Schriever, E. Bamann und R. Toussaint) 262
Bestimmung von Niob und Tantal nebeneinander (V. Patrovský) 262
Oxinkomplex des Molybdäns (H. R. Fleck und A. M. Ward; D. V. Ramana Rao; R. S. Sen Sarma und A. K. Mallik; A. K. Majumdar und J. B. R. Chofdhury) 263
Schnellverfahren der Uranbestimmung in Lösungen durch Lumineszenzmessung (A. F. wioletova) 264
Schnellmikrobestimmung von Fluor (H. Ballczo, G. Doppler und A. Lanik). Mit 1 Textabbildung 264
Bestimmung von Chlordioxyd in Lösung (I. E. Flis und M. K. Bynjaeva) . . 265
Quantitative Bestimmung von Mangan (MnO_4^-) in Anwesenheit anderer Schwermetallionen (N. Ja. Chlopin und L. G. Gein) 265
Kobalt (K. N. Bagdasarov, P. N. Kovalenko und S. S. Melnikova; I. Krausz und I. Molnár) 265
Colorimetrische Bestimmung von Palladium (N. K. Dutt und K. P. Sen Sarma; N. K. Dutt und K. P. Sen Sarma) 266
Trennung von Pt, Pd, Rh und Ir durch Papierelektrochromatographie (W. M. McNevin und M. L. Dunton; E. L. Durrum; F. L. Ward und M. Lederer; F. H. Burstall, G. R. Davies, R. A. Wells und R. P. Linstead). Mit 1 Textabbildung 266
Kalium (N. Mével und B. Lacruche; P. D. Zemany, W. W. Welbon und G. L. Gaines jr.) 432
Papierchromatographische Trennung der Edelmetalle Gold, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin (A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty) 433
Trennung von Spuren radioaktiver Isotope der Erdalkalien Calcium, Strontium, Barium und Radium (J. Fouarge; J. Fouarge) 434
Mikrobestimmung von Quecksilber (J. Agterdenbos, E. R. van der Worm und R. W. van Norren; S. Ašperger und J. Muratti) 434
Metaborate, Tetraborate und Perborate (M. J. Nunes da Costa und R. A. Guedes de Carvalho) 434
Neues Reagens zur Bestimmung von Aluminium (H. Green) 434
Bestimmung von Yttrium in Gemischen Seltener Erden (R. H. Heidel und V. A. Fassel) 435
Seltene Erden (J. R. Butler; C. G. Peattie und L. B. Rogers; E. I. Onstott und C. J. Brown) 436
Spektrochemie von Aktinium (W. F. Meggers) 437
Papierchromatographische Abtrennung des Protactiniums von seinen natürlichen Begleitern (J. Vernois) 437
Uran (C. A. Francois; J. Clinch und M. J. Guy) 437
Bestimmung von Plutonium in Plutonium-Thoriumlegierungen (G. Phillips) 439
Empfindlicher Nachweis von Zinn(IV) im Gang der qualitativen Analyse (D. Bailey, W. M. Dowson, R. Harrison und T. S. West; D. E. Ryan und G. D. Lutwick) 439
Photometrische Bestimmung von Nitrit und Thioharnstoff (K. Hutchinson und D. F. Boltz) 439
Spektrochemische Bestimmungsmethode für Arsen, Antimon, Wismut, Zinn und Blei (Y. Yokoyama) 440
Spektralphotometrische Mikrobestimmung von Sulfat (F. Egami und N. Takahashi) 440
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen von Sulfat, Chlorid und Fluorid (R. J. Bertolacini und J. E. Barney II) 441
Abtrennung kleiner Mengen Chrom und Molybdän (M. Tanaka) 441
Fluor (A. A. Guntz und M. Arene; R. J. Hall; W. D. Armstrong) 442
Eisen (F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, A. J. Banister und G. Nichless; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und A. J. Banister) 443
Palladiumbestimmung mit Äthylendiamintetraacetat (J. Kinnunen und B. Merikanto; J. Kinnunen und B. Merikanto) 444

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Seite

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen (G. I. Robertsom, L. M. Jett und L. Dorfman). Mit 1 Textabbildung . . 444
Stickstoff (V. A. Klimova und I. F. Dubinina; J. B. Capindale und D. H. Tomlis; A. P. Sims und E. C. Cocking; P. Fleury) 446
Halogene (L. Erdey, L. Mázor und T. Meisel; W. Schöniger; J. S. Fritz und S. S. Yamamura; H. Wagner; M. Večeřa und J. Bulušek; M. Večeřa und J. Bulušek; M. Večeřa und A. Spěvák) 447

2. Qualitative und quantitative Analyse

Ultramikrobestimmung von Molekulargewichten organischer Verbindungen (G. O. Guerrant) 267
Photocolorimetrische Bestimmung der Phenoxygruppen in organischen Siliciumverbindungen (A. P. Kreškov und V. A. Bork) 268
Polarographische Bestimmung von Acetylen, Vinylchlorid, 1,2-Dichloräthylen und 1,1,2-Trichloräthylen (V. Medonos) 268
Mikrodiffusion der aliphatischen Monocarbonsäure mit 1—5 Kohlenstoffatomen in Conway-Zellen (L. M. Marshall und F. T. Fox; E. Duclaux) 269
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff (M. J. Maurice und J. L. Mulder) 269
Turbidimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Xanthogenat und Schwefelkohlenstoff (D. N. Finkelštein) 270
Analyse eines Gemisches der drei Äthanolamine (J. Kubias; J. Courtois und M. Grandchamp) 270
Reaktion zur Unterscheidung der cis- und trans-Isomeren von Nitrophenylhydrazonen einiger α-Ketosäuren (H. Katsuki, K. Sumizu, T. Moriwaki, S. Tanaka und I. Hayashi) 272
Unterscheidung zwischen α-Aminosäuren und Aminen (G. D. Kalyankar und E. E. Snell) 272
Papierchromatographische Zuckeranalyse (R. H. Quick) 272
Bestimmung reduzierender Zucker (A. V. Ablov und D. G. Batyr) 273
Glucoseoxydase in der Analyse (A. Sols und G. de la Fuente) 273
Hydrolyse von Cellulose in starker Schwefelsäure (G. Noto la Diega; R. Fisher, D. Parson und G. Morrison) 274
Bestimmung von Sulfonsäuren und Schwefelsäure nebeneinander (V. Cerchez und O. Popescu) 275
Papierchromatographische Trennung einwertiger Phenole (J. Franc) 275
Bestimmung von Mikrogrammengen Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander (A. A. Beljakov und N. V. Gorbyleva) 276
Analyse des Phthalsäureanhydrids (Je. Je. Školman und N. M. Vorbošilova; V. O. Lukaševič) 276
Bestimmung von Cumarin (L. G. Radcliff und E. H. Sharples; N. A. Valjaško und E. G. Berdičevskij; R. N. Sen und D. Chakravarti) . . . 277
Farbreagens für den Nachweis von Flavononen und ihren Glykosiden auf Papierchromatogrammen oder in Lösung (E. Eigen, M. Blitz und E. Gunsberg) 277
Kryoskopische Bestimmung von in Schwefelsäure unlöslichen Beimischungen in Arenen (aromatischen Kohlenwasserstoffen) (M. D. Tiličejev und E. I. Goisa) 277
Quantitative Bestimmung von Pyridoxalphosphat (H. Wada, T. Morisue, Y. Sakamoto und K. Ischihara; S. Goto) 278
Beobachtungen an Thiazolverbindungen (G. Travagli und G. Mazzoli; Maihle) 279
Derivatbildung von kleinen Mengen organischer Substanzen sowie Ermittlung der unteren Grenzen von organischen Reaktionen (N. D. Cheronis, H. Stein und V. M. Levey; N. D. Cheronis) 447
Analyse einiger aliphatischer Chlorverbindungen mit dem Massenspektrometer (S. Araki und N. Yamaguchi) 448

Seite
Quantitative Bestimmung von Phytol (O. Hromatka und L. Stentzel; O. Hromatka, W. Bröll und L. Stentzel) 448
Mikrobestimmung flüchtiger Aldehyde (I. R. Hunter und E. F. Potter). Mit 1 Textabbildung 450
Spektralphotometrische Bestimmung und papierchromatographische Trennung von Aldehyden als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe (E. Bayer, K.-H. Reuther und R. Ter Heide) 450
Nachweis aromatischer Acylamide (E. Sawicki) 451
Bestimmbarkeit des Hydroxylgehaltes in C_{18}-Fettsäuren und deren Estern (H. Bayzer, E. Schauenstein und K. Winsauer) 452
Nachweis von 5-Ketoaldonsäuren auf Papierchromatogrammen (A. Bevenue und K. T. Williams) 452
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Isothiocyanaten (S. Fisel, F. Modreanu und A. Caprov; W. Matthias; A. Saifer und I. Oreskes) 452
Schnellmethode für die Rundfilter-Papierchromatographie reduzierender Zucker (H. Venner und W. Herb; S. M. Partridge) 453
Papierchromatographische R_f-Werte polarer Benzolabkömmlinge (D. G. O'Sullivan und P. W. Sadler) 454
Mikrochemische Tensionsmessungen von Phenol (E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler; E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler) 454
Trennung von 4 Phenolen und 6 aliphatischen Alkoholen (J. Sherma und W. Rieman III; R. Sargent und W. Rieman III; J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum) 454
Colorimetrische Bestimmung von Anisol (M. R. F. Ashworth) 455
Analyse von Hydrazoverbindungen (H. J. Shine, R. L. Snell und J. C. Trissler; H. Wieland; M. J. S. Dewar) 455
UV-spektralphotometrische Bestimmung der Mischungen aus Benzoesäure und Hippursäure (H. P. Rieder) 456
Polarographisches Verhalten von heterocyclischen Oxoverbindungen (V. Preininger, H. Potěšilová und F. Šantavý) 456

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Titrimetrische Bestimmung von Blei, Wismut, Kupfer, Zink,Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Gold mit Dithizon in Lebensmitteln und biologischem Material (C. P. van Dijk und F. M. Slothouwer) 279
Bestimmung des Oxydationsgrades von Fetten (U. Holm, K. Ekbom und G. Wode) 281
Zuckerbestimmung mittels ÄDTA nach Potterat-Eschmann (M. Potterat und H. Eschmann; H. Rentschler, H. Tanner und P. Dejung) 281
Bestimmung von Polyoxyähylenestern, insbesondere Polyoxyäthylen-8-monostearat in Backwaren (R. A. Garrison, V. Harwood und R. A. Chapman; D. G. Stevenson) 281
Qualitative und quantitative Aminosäurebestimmungen an einigen wichtigen Speisepilzen (C. Seelkopf und H. Schuster; E. F. McFarren und I. A. Mills) 282
Nachweis des Lebensmittelfarbstoffes Rhodamin B (E. Beck) 283
Bestimmung von Benzoesäure in Lebensmitteln (P. Spanyár, E. Kevei und M. Kiszel; J. V. Janovsky) 283
Vitamine (S. Eebe; Moll, Dalmer, H. H. v. Dobeneck, G. Domagk und Laquer; F. H. Carr und E. A. Price; A. E. Sobel und H. Werbin; K. Guggenheim und W. Koch; R. A. Morton und A. L. Stubbs; H. Flaschka und A. A. Abd el Raheem; G. Bährecke und H. Gebauer; F. Holtz, G. Pfennigsdorf und W. Ponsold) 284
Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure im Wein (J. Schneyder und F. Epp) 457
Sulfatbestimmung im Wein (J. Schneyder) 457

Seite
Maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in der Weinasche (J. Schneyder; E. Rancke-Madsen und T. Kjaergård) 457
Bestimmung der „wahren Aschenalkalität" (K. Farnsteiner; J. Schneyder; (H. J. Schneyder) 458
Bestimmung der Peroxydzahl (A. Seher; D. B. Sully; A. Seher) 458
Anwendung der quantitativen Papierchromatographie auf dem Fettgebiet P. Kaufmann) 458
Papierchromatographische Bestimmung ungesättigter Fettsäuren (G. Schmidt) 459
Bestimmung von Palmsamenfetten in Kakaobutter (W. Wachs und P. Petscha) 459
Quantitative Kupfer- und Eisenbestimmung in Stärkesirup (H. W. Ardelt und P. H. Opel) 460
Zuckerbestimmung (M. Somogyi; J. P. Shukla, S. C. Jolly und K. A. Prabhu) 460
Einfluß verschiedener Klärmittel auf die polarimetrische Stärkebestimmung (S. Zelenka und B. H. Kopřiva) 460
Polarisationsmikroskopischer Nachweis der Anteile von Stechapfel-Samen im Buchweizenmehl (A. T. Czaja) 461
Bestimmung von Klebereiweiß in Weizenmehl und Weizenfeinschrot (T. Biéchy) 461
Nachweis von Polyoxyäthylenverbindungen als Weichhaltemittel im Brot (R. Kliffmüller; J. Rühle) 462
Bestimmung des Eigehaltes in Teig- und Backwaren (H. Grewe) 462
Vitamine (J. Aronovitch und N. Grossowicz; N. Grossowicz, J. Aronovitch und M. Rachmilewitz; E. Gero, P. le Gallic und A. Bourdeau; R. C. Curtis; H. Liebmann und A. D. Ayres) 463
Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten (L. Bertling) 464
Nachweis von Polyvinylacetat, Diphenyl und anderen phenolartigen Fungiciden in Schutzüberzügen für Citrusfrüchte (W. Thode; E. I. Emerson) 464

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung von Kohlendioxyd in einem Gasstrom (P. R. Toren und B. J. Heinrich). Mit 1 Textabbildung 348
Bestimmung von 3,5-Benzpyren in den Abgasen von Dieselmotoren (K. Johne, I. Kleiss und A. Reuter; Marterstock und A. Reuter; Th. Wieland und W. Kracht) 349
Wasseruntersuchung (S. K. Čirkoy; H. F. Mueller, T. E. Larson und W. I. Lennarz; A. C. Neish) 350
Bestimmung von Gold und Platinmetallen in affiniertem Silber und kathodischem Nickel nach dem Radioaktivierungsverfahren (O. E. Zvjagincev und A. I. Kulak) 351
Chelatometrische Bestimmung von Zink in Messing und Bronze sowie von Kobalt bei Gegenwart von Kupfer (E. Körös und Z. Remport-Horvath) . . 351
Spektralanalytische Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kupfer, Aluminium, Eisen, Titan und Bor in Silicium von hoher Reinheit (R. R. Švangiradze und T. A. Mozgovaja) 352
Maßanalytische Bestimmung von Zinn und Antimon nebeneinander in Legierungen (J. V. Villadsen und K. G. Poulsen) 352
Titan (H. G. Lange von Stocmeier; D. I. Walter; Z. M. Turovceva und R. Š. Chalitov) 353
Bestimmung von Mikrobeimengungen von Nickel, Kobalt, Kupfer, Tellur und Arsen in hochgereinigtem Antimon (A. I. Kulak) 353
Eisen, Stahl (R. E. Heffelfinger, D. L. Chase, G. W. P. Rengstorff und W. M. Henry; C. H. Corlis und B. F. Scribner; E. L. Bennet, J. H. Harley und R. M. Fowler; C. L. Luke; W. A. Pons jr. und J. D. Guthrie; M. W. Mallett und C. B. Griffith; S. Eckhard und W. Koch; J. Doležal und J. Novák; J. Doležal und P. Beran) 354

Seite

Komplexometrische Calciumbestimmung in eisenhaltigem Material, z. B. in Silicocalcium (R. Přibil, J. Körbl, B. Kysil und J. Vobora; J. Körbl und R. Přibil) 356

Bestimmung geringer Bleimengen in reinem Metallen und Ferrolegierungen (L. S. Nadeždina und V. P. Razumova) 356

Fortschritte auf dem Gebiet der Silicatanalyse (I. A. Voinovitch, R. Hedin; H. Salmang; P. N. Mayaux; H. Flaschka; L. Schapiro und W. Brannock; P. Longuet und L. Burglein; L. Sajó; A. M. Morand und M. Kiehl) 357

Aufschluß von Silicaten (M. Štefl) 358

Spektralanalytische Bestimmung von Gold, Platin, Palladium und Rhodium in armen Produkten (Erzen, Schlacken, Abwässern) (D. M. Livšic und S. E. Kašlinskaja) 358

Gravimetrische Schnellbestimmung von Beryllium im Beryll (A. K. Sen Gupta) 359

Flammenphotometrische Bestimmung des Strontiums in Erzen (N. S. Poluektov, M. P. Nikonova, C. A. Leiderman und G. S. Lauer) 359

Spektralanalytische Bestimmung des Calliums in Silicatgesteinen und Mineralien (L. A. Borisenok) 360

Bestimmungen der Isotopenzusammensetzung des Bleis in verschiedenen Mineralien (S. I. Zykov und N. I. Stupnikova) 360

Bestimmung von Thorium in Erzen (D. A. Everest und J. V. Martin; A. F. Williams) 360

Bestimmung von Uran in Gesteinen (V. Cirilli) 361

Bestimmung von Bleisulfat in den aktiven Massen von Bleiakkumulatoren (V. V. Tenkovcev, E. N. Rozenbljum, Z. S. Krjukova und F. M. Klebanova) 361

Untersuchung der Fluor- und Uranbestimmung in Uranylfluorid und Urantetrafluorid (J. O. Hibbits) 362

Trennung und Identifizierung der aus rezenten Meeresablagerungen extrahierbaren Kohlenwasserstoffe (E. D. Evans, G. S. Kenny, W. G. Meinschein und E. E. Bray) 362

Spuren von Kupfer, Kobalt Zink und Molybdän in Bodenproben, Pflanzenaschen und Nahrungsmitteln (E. E. Pickett und B. E. Hankins) 362

Colorimetrische Bestimmung von Bor in Böden und Pflanzen mit Hilfe der Carminmethode (F. Burriel-Martí, S. Jiménez Gómez und M. Rodríguez de la Peña) 363

Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Boden (W. Wenzel) 363

Phosphorsäurebestimmungen in Bodenextrakten (S. N. Edson) 364

Auflösung von pflanzlichem Material in Salpetersäure nach schonender thermischer Zersetzung (R. Delavault) 364

Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Pflanzenaschen (G. Gettkandt; G. Gettkandt; H. Kick) 364

Chlorophyllbestimmung an zwei Vaucheria-Arten (H. Sagromsky; H. Sagromsky) 365

Bestimmung des Schwefelgehaltes fester Brennstoffe (A. Zörner) 365

Spektrographische Bestimmung von Spuren Bor in Graphit, Kohle, Koks und schwarzer Kohle (S. Skalska und S. Held) 365

Quantitative Bestimmung organischer Disulfide in Petroleum und Petroleumprodukten (R. L. Hubbard, W. E. Haines und J. S. Ball; J. S. Ball; R. H. Rosenwald; M. E. Hall) 366

Quantitative Schnellbestimmung der Hauptbestandteile technischer Phenolgemische (L. Rappen; Marx und L. Rappen) 366

Spektroskopische Konformationsanalyse von trans-1,2-Dichlorcyclohexan bzw. trans-1,2-Dibromcyclohexan (P. Klaeboe, J. J. Lothe und K. Lunde) . . 367

Schnellbestimmung des Xanthogenatgehaltes von Viscoselösungen (J. P. Dux und L. H. Phifer; O. Samuelson und F. Gärtner) 367

Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Faserforschung und -technik (H. J. White jr.) 368

Bestimmung der Phenol-Hydroxylgruppen in Phenolalkoholen und Resolharzen (L. M. Šuter und Ja. P. Berkman) 368

Seite
Polymethylole (L. Kamphenkel und G. von Hintzenstern; G. Romijn; H. Mäder; D. Vorländer; W. Krause) 368
Trennung von Dextrose und Maltose in stärkeverarbeitenden Produkten (S. J. Patterson und R. I. Savage; M. Somogyi) 369
Bestimmung des Ammoniakgehaltes von Tabakextrakten (P. Tolnay) 370
Polarographische Bestimmung von Nicotin in verschiedenen Tabakpflanzen (P. Nangniot und N. Melamed; C. V. Bowen und W. F. Bartel) 370

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Komplexometrische Titration von Wismut in pharmazeutischen Präparaten (J. S. Faber und G. W. Kaufmann) 371
Gaschromatographische Analyse der Schleichschen Mischung zur Anästhesie (L. Domange und S. Longuevalle) 371
Untersuchung künstlicher und natürlicher Farbstoffe in Arzneimitteln (G. Bussmann; M. Mottier und M. Pooterat) 371
Colorimetrische Bestimmung von Chloral (O. P. Malhotra und V. D. Anand) . 372
Bestimmung von Methylphenylmalonat in Anwesenheit von Methylphenyläthylmalonat (F. Jančík und B. Buděšínský) 372
Chromatographische-colorimetrische Bestimmung von Capsaicin in Paprikaöl und anderen Paprikaprodukten (J. Holló, J. Gál und J. Sütö) 373
Spurenbestimmung von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsäure (O. Hrdý und H. Petříková) 373
Quantitative Bestimmung von Azulen in Öl von Matricaria Chamomilla (I. Ognianov und I. Lesseva) 373
Nachweis und Bestimmung des Arzneimittels 2-Amino-4-methylpyridin (C. Runti und S. Galinberti) 374
Bestimmung von Isoniazid und Cycloserin (J. M. Woodside, I. Piper und J. B. Leary) 374
Bestimmung von 1-Isonicotinyl-2-isopropylhydrazin und verwandter Verbindungen in pharmazeutischen Zubereitungen (R. J. Colarusso, M. Schmall, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer; D. N. Bernhart und A. R. Wreath) 374
Polarographische Bestimmung von 1,3-Dimethyl-4-amino-5-nitrosouracil (O. Manoušek, M. Konupčík und J. Davídek) 375
Bestimmung von Pyrimethamin (2,4-Diamino-5-p-chlorphenyl-6-äthylpyrimidin in pharmazeutischen Zubereitungen (R. E. A. Drey) 376
Alkaloide (J. Reichelt und M. Sarsunova; V. Preininger und F. Šantavý; E. J. Walaszek und A. Pircio) 376

4. Analyse von biologischem Material

Elektrophorese (Ch. Wunderly; Ch. M. Kaplan, H. F. Weisberg und L. Dow; W. Q. Wolfson, C. Cohn, E. Calvary und F. Ichiba; J. Uriel; P. Grabar und C. A. Williams jr.; J. Uriel und P. Grabar; E. Balle-Helaers). 285
Bestimmung anorganischer Ionen, insbesondere Quecksilber, Kupfer und Zink im Speichel (S. Grässler und M. Büchner) 287
Mikrobestimmung von Thallium in biologischem Material (R. Truhaut und C. Boudène) 287
Mikrobestimmung von Thallium in Harn, Blut und Faeces (N. V. Reis; L. N. Lanin und V. O. Gein) 288
Bestimmung von eiweißgebundenem Jod im Serum (R. D. Strickland und C. M. Maloney) 288
Serumeisenbestimmung für die Klinik (S. I. de Vries; L. Heilmeyer und K. Plöttner; C. E. Rath und C. A. Finch) 288
Bestimmung von Ketonkörpern aus 0,1 ml Blut oder Urin (P. A. Mayes und W. Robson) 289
Biuretbestimmung von Serumproteinen (R. J. Henry, Ch. Sobel und S. Berkman) 289

Seite
Elekrophorese der Lipoproteine in Humanserum und in Ultrazentrifugaten (F. A. Pezold; J. Uriel und P. Grabar) 290
Analyse der Harnproteine (J. Heremans; J. Heremans) 290
Bestimmung von Peptiden in Gegenwart freier Aminosäuren (A. Markovitz und D. Steinberg; D. D. van Slyke, D. A. MacFadyen und P. Hamilton) 290
Mikrobestimmung von 2,3-Diphosphoglycerinsäure (J. C. Towne, V. W. Rodwell und S. Grisolia; E. W. Sutherland, T. Posternak und C. F. Cori; V. W. Rodwell, J. C. Towne und S. Grisolia; S. Grisolia, D. P. Wallach und H. J. Grady) 291
Bestimmung von kleinen Mengen an Lactose in Milch und Gewebesuspensionen aus der Milchdrüse von Ratten (T. F. Slater) 292
Chromatographische Trennung der Mucopolysaccharide (S. Gardell; B. Lindberg und B. Wickberg; S. Gurin und D. B. Hood; Z. Dische und L. B. Shettles) 292
Strukturbestimmung klinisch verwendeter Dextrane (J. D. Moyer und H. S. Isbell) 293
Papierchromatographische Trennung von Adrenalin, Noradrenalin und Hydroxytyramin (H. Weil-Malherbe und A. D. Bone; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone) 293
Bestimmung von Catechinaminen im Harn (O. M. Helmer und R. M. Sanders) 294
Apparatur zur Bestimmung des Carotins im Blutserum (P. I. Salei) 294
Fluorimetrische Bestimmung des Gesamtcholesterins (D. B. McDougal jr. und H. S. Farmer; R. W. Albers und O. H. Lowry; A. Saifer und O. F. Kaemmerer) 294
Chromatographie von Steroidkonjugaten (I. E. Bush; H. Pelzer und W. Staib; G. Werner und O. Westphal; R. W. H. Edwards, A. E. Kellie und A. P. Wade; Th. Wieland und G. Pfleiderer) 295
Bestimmung von ^{14}C-Steroiden (D. L. Berliner, O. V. Dominguez und G. Westenskow; A. Zaffaroni; I. E. Bush; D. L. Berliner und H. A. Salhanik) 295
Fraktionierung der neutralen 17-Ketosteroide aus Harnextrakten (W. Staib und W. Schild; T. K. Lakshmanan und S. Lieberman; E. Dingemanse, L. G. Huis In't Veld und S. L. Hartoch-Katz; G. Birke und L. O. Plantin; W. Zimmermann, H. U. Anton und D. Pontius) 296
Trennung, Nachweis und Bestimmung von C_{21}-17,20-Dihydroxy-20-methylsteroiden (R. I. Cox; S. Goldberg und M. Finkelstein; M. Finkelstein und R. I. Cox; R. I. Cox) 297
Colorimetrische Bestimmung der Acetylcholinesterase-Aktivität (D. N. Kramer und R. M. Gamson) 298
Bestimmung von Nucleasen (H. Heinecke; E. Speyer) 298

5. Toxikologische Analyse

Papierchromatographische toxikologische Bestimmung basischer Gifte (Alkaloide) in biologischem Material (R. Bonninchsen, A. C. Machly und S. Nordlander; M. Schmall, E. G. Wollish und E. G. E. Schafer) . . . 377
Extraktoren für die rasche Isolierung saurer oder basischer Giftstoffe aus biologischem Material für toxikologische Analysen (P. L. Kirk und Ch. L. Brown). Mit 2 Textabbildungen 378

Namen- und Sachverzeichnis 465

Originalabhandlungen

Seite

BAYER, E., G. KUPFER und K.-H. REUTHER, Anwendung der Gaschromatographie zur Analyse künstlicher und natürlicher Aromastoffe. Mit 8 Textabbildungen . . 1

BERGMANN, G., und D. JENTZSCH, Quantitative Mehrkomponentenanalysen. I. Gaschromatographische Untersuchungen von Phenolgemischen. Mit 10 Textabbildungen 10

CALDERÓN L. N., und H. EHRHARDT, Ein Verfahren zur Korrektur der inversen Matrix bei chemischen Analysen mit dem Massenspektrometer. Mit 2 Textabbildungen 30

DAHMEN, E. A. M. F., und J. D. VAN DER LAARSE, Analyse von cyclopentadienhaltigen Produkten mit besonderer Berücksichtigung der Gaschromatographie. Mit 19 Textabbildungen 37

GÜNZLER, H., Die Kombination physikalischer Meßverfahren bei chemischen Analysen 49

HUNSMANN, W., Analyse von acetylenhaltigen Gasgemischen nach verschiedenen Methoden. Mit 2 Textabbildungen 57

JANÁK, J., und K. TESAŘÍK, Automatisierung des Gaschromatographen für Volumenmessung. Mit 3 Textabbildungen 62

JANÁK, J., und R. KOMERS, Trennung von einwertigen und zweiwertigen Phenolen mittels Gaschromatographie. Mit 2 Textabbildungen 69

KATWIJK, J. VAN, Erfahrungen mit der Automatisierung der massenspektrometrischen Gasanalyse. Mit 3 Textabbildungen 73

KIENITZ, H., Auswertung, Fehler und Fehlerkritik bei physikalischen Analysen. Mit 5 Textabbildungen 80

LUFT, K. F., Über nichtdispersive Ultrarotanalysengeräte. Mit 8 Textabbildungen. 100

LUTHER, H., Spektroskopische Methoden als Hilfsmittel zur Lösung chemisch-technischer Probleme. Mit 10 Textabbildungen 109

NODOP, G., Gaschromatographische Analysen von Reinstäthylen. Mit 5 Textabbildungen 120

PROCTOR, W. G., Chemical Analysis by Means of Nuclear Magnetic Resonance. With 9 Figures in the Text 127

RAUPP, G., Wahl der stationären Phase für die qualitative gaschromatographische Analyse. Mit 4 Textabbildungen 135

SCHOMBURG, G., Zur quantitativen Auswertung von Fraktogrammen der Verteilungschromatographie. Wärmeleitfähigkeitsmethode. Mit 5 Textabbildungen 147

SCHWENK, U., und E. WEBER, Ersatz der Podbielniak-Destillation durch eine Kombination von Gaschromatographie und Gravimetrie. Mit 2 Textabbildungen . . 159

TAUBERT, R., Der Interferenzeffekt in der Massenspektrometer-Ionenquelle. Mit 15 Textabbildungen 164

HOFFMANN, E. G. (nach Arbeiten von E. G. HOFFMANN, zusammen mit B. DE JONG, K. SCHNEIDER und G. SCHOMBURG), Analyse gesundheitsschädlicher Lösemittel in technischen Gemischen. Vergleichende Betrachtung der Anwendung von Infrarot-Spektroskopie und Gaschromatographie. Mit 13 Textabbildungen 182

Organische Chemie in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von **Hellmut Bredereck** und **Eugen Müller.**

VI. Band: **Präparative Organische Photochemie.** Von Dr. **Alexander Schönberg,** Prof. an der Universität Kairo. Mit einem Beitrag von Dr. **Günther Otto Schenck,** Prof. an der Universität Göttingen. Mit 15 Abbildungen. Etwa 288 Seiten Gr.-8°. 1958. **Ganzleinen etwa DM 58,—**

Inhaltsübersicht: Photoisomerisierung. — Photodimerisierung. — Photochemische Dehydro-dimerisierung. — Einwirkung von Sauerstoff auf organische Verbindungen im Licht. — Photochemische Anlagerungen an Olefine und Acetylene. — Photochemische Addition von Verbindungen mit aktiven Methylen- oder Methin-Gruppen an Aldehyde oder Ketone. — Photochemische Anlagerungen an die Carbonylgruppen der Chinone, Chinonimide und Chinonoxime. — Photochemische Bildung und Photolyse der Pinakone. — Photochemische Bildung von Carbonsäuren und Carbonsaurechloriden. — Photolyse von Desoxybenzoin-Derivaten. — Photochemische Bildung eines Anthracenderivates aus Phenanthrenderivaten. — Photochemische Dehydrierung. — Photochemische Cyclisierung durch Eliminierung zweier Wasserstoff- oder zweier Chlor-Atome. Bildung fünf- oder sechsgliedriger Ringe. — Photohalogenierung. — Photochemische Umwandlungen organischer Halogenide. — Photosynthese von Nitrosoverbindungen aus Alkylnitriten. Bildung organischer Stickstoffverbindungen durch Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd oder von Nitrosylchlorid auf Kohlenwasserstoffe. — Photochemische Umwandlung von aromatischen Nitro-Verbindungen. — Photochemische Reduktion organischer Stickstoff-Verbindungen. — Photochemischer Abbau von am Stickstoff haftenden aliphatischen Gruppen. — Synthesen mit Diazomethan und Diazoessigester. Photolyse des 2-(α-Phenylathyl)-phenyldiazomethans. — Synthesen mit Diazoketonen, Chinondiaziden und Iminochinondiaziden. — Photolyse von Azodiarylen, Säureaziden und o-Azido-biphenylen. — Photochemische Synthesen mit Diazoniumsalzen und Diazosulfonaten. — Photochemische Bildung und Umwandlung organischer Schwefelverbindungen. — Photochemische Versuche mit Organo-Arsen- und Organo-Quecksilber-Verbindungen. — Allgemeine Gesichtspunkte für die präparative Durchführung photochemischer Reaktionen. — Nachtrag. — Namen- und Sachverzeichnis.

Man kann die organische Photochemie in drei Gebiete einteilen: theoretische org. Photochemie als Arbeitsgebiet des Physikochemikers, Apparatekunde als Aufgabenbereich des Physikers und Ingenieurs, präparative org. Photochemie, wie sie vom organischen Chemiker betrieben wird.

Während es früher nicht allzu schwierig war, die Gesamtheit dieser Gebiete zu beherrschen, ist dieses jetzt fast unmöglich geworden, da die in Frage kommenden Wissenschaften zu sehr in die Breite und Tiefe gewachsen sind; eine Einzelbehandlung ist daher angezeigt.

Viele Gründe können dafür angeführt werden, daß die präparative organische Photochemie sich in den letzten zwei Jahrzehnten in einer Weise entwickelt hat, welche in schroffem Gegensatz zu der langsamen Entwicklung in früheren Jahren steht. Einmal hat die Kenntnis von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und organischer Materie eine erhebliche Erweiterung erfahren; zum anderen hat man gelernt, radikalische bzw. radikalinduzierte Reaktionen (und als solche sieht man heute die meisten photochemischen Reaktionen an) zu beherrschen und zu lenken. Heute sind photochemische Versuche überall leicht und reproduzierbar auszuführen, da die Technik neuartige und meist höchst leistungsfähige Bestrahlungseinheiten, UV-Lampen usw. in großer Auswahl anbietet; daher kann man die photochemische Arbeitsweise bald schon zur routinemäßigen Laboratoriumspraxis zählen. Die chemische Industrie bedient sich ebenfalls der Lichtreaktionen zur Herstellung gewisser Pharmazeutica und ähnlicher Stoffe . . .

Die vorliegende Monographie soll den organischen Chemikern eine ausführliche Zusammenstellung der Resultate geben, welche bisher bei photochemischen Versuchen erhalten wurden. Es ist keineswegs die Absicht des Verfassers, alle photochemischen Reaktionen im Gebiete der organischen Chemie aufzuzählen; jedoch wurden nicht nur diejenigen berücksichtigt, die schon jetzt präparativ wichtig sind, sondern es wurden auch solche Reaktionen erfaßt, welche in Zukunft von präparativem Interesse zu sein versprechen.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Vorträge der Arbeitstagung über

Analysen gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe und deren Derivate mit physikalischen Methoden

vom 22. bis 24. Januar 1958 in Essen

Aus dem Forschungs-Institut für Rebenzüchtung
Abteilung Biochemie und Physiologie, Geilweilerhof über Landau Pfalz

Anwendung der Gaschromatographie zur Analyse künstlicher und natürlicher Aromastoffe

Von

ERNST BAYER*, GERHARD KUPFER und KARL-HEINZ REUTHER

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 31. März 1958)

Die von JAMES u. MARTIN[10] eingeführte Gasverteilungschromatographie ermöglicht die elegante und schnelle Analyse von Substanzen bis zu einem Siedepunkt von etwa 450° C und erschließt somit ein Gebiet der Mikroanalyse, welches bisher wegen der Flüchtigkeit dieser Substanzen nur sehr schwierig zu bearbeiten war. Am Beispiel der Erdölanalyse wurde die besondere Leistungskraft dieser noch jungen, analytischen Methode von RAY[15], KEULEMANS u. Mitarb.[13] und anderen demonstriert.

Da die Gaschromatographie in ihrer Schnelligkeit, Trennwirksamkeit und Empfindlichkeit vielen anderen analytischen Methoden überlegen ist, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, auch schwerflüchtige Substanzen durch einfache chemische Reaktion in niedriger siedende Derivate umzuwandeln und diese dann in der Gasphase zu chromatographieren. Angewandt wurde dieser Weg von CROPPER u. HEYWOOD[8] sowie JAMES u. MARTIN[11] zur Untersuchung der Fettsäurezusammensetzung natürlicher Fette durch Veresterung der Säuren und Trennung der Methylester, von JAMES[9] zur Analyse von Dicarbonsäuren, von E. BAYER u. K.-H. REUTHER[7] zur Trennung der Hydroxydicarbonsäuren des Citronensäurecyclus und zur Untersuchung von Aminosäuregemischen[3].

In dieser Arbeit soll über die Anwendung der Gasverteilungschromatographie zur Untersuchung von Aromastoffen berichtet werden. Gerade bei diesen Substanzen, die schon in sehr starker Verdünnung auf die menschlichen Sinnesorgane wirken und oftmals nur in geringer Menge verfügbar sind, versagen die klassischen Trennmethoden. Die Ausarbeitung papier- oder säulenchromatographischer Trennmethoden ist

* Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe i. B.

sehr mühsam und erfordert immer eine vorherige Umsetzung zu nichtflüchtigen Derivaten, wie z. B. von Estern zu Hydroxamsäuren oder von Ketonen und Aldehyden zu Hydrazonen. Wenn dies auch für Ester[6] und Ketoverbindungen[4] geglückt ist, verbleiben doch noch eine ganze Reihe in Aromastoffen vorkommender Substanzklassen, deren Trennung bisher unbefriedigend oder nicht gelungen ist. Eine sinnvolle Kombination der Gaschromatographie als Trennmethode mit physikalischen, z. B. spektrochemischen Identifizierungsmethoden und chemischen Trennungsgängen sollte aber zu einer weitgehenden Aufklärung der Zusammensetzung von ätherischen Ölen verhelfen. Es wird in dieser Arbeit die Auftrennung von Terpenen beschrieben und am Beispiel des Geranienöls ein zur Erkennung der Komponenten ätherischer Öle allgemein gangbarer Weg aufgezeigt.

Apparatur und Trennsäulen

Unter den Aromastoffen finden sich zum Teil Substanzen mit hohen Siedepunkten, wie Ionone, Terpene usw. Es ist bei der Bearbeitung dieser Fragen deshalb von vornherein wichtig, eine Anordnung zu besitzen, die es erlaubt, Substanzen bis zu einem Siedepunkt von 300 bis 350° C trennen zu können. Zur Kennzeichnung der getrennten Substanzen wurde die Wärmeleitfähigkeitsmessung angewandt. Bei unserer, gemeinsam mit F. Born[1,5] eingehender beschriebenen Apparatur wurde eine von der Firma Siemens und Halske für Gaschromatographie hergestellte Wärmeleitkammer benutzt. Chromatographiesäulen und Wärmeleitkammer waren zunächst in einem Flüssigkeitsthermostaten nach der von Keulemans[12] beschriebenen Anordnung untergebracht. Die Trennsäulen sind hierbei spiralisiert. Da nun Trennsäulen mit Durchmessern über 1 cm (Spiralendurchmesser < 30 cm) gegenüber Trennsäulen gleicher Länge in gestrecktem Zustand wesentlich geringere Trennwirksamkeit aufweisen, haben wir geräumige elektrisch- oder flüssigkeitsbeheizte Luftthermostaten in Vorschlag gebracht[2,5]. Denn Säulen mit größerem Durchmesser als 1 cm sind besonders bei einer beabsichtigten Wiedergewinnung der Substanzen und bei Trennung größerer Mengen (1—10 g) unerläßlich.

Als stationäre, flüssige Phasen verwenden wir die schon früher beschriebenen[3], bei höheren Temperaturen stabilen Silicon-Hochvakuumfett C/Alkalicapronat-Gemische (9:1) auf Sterchamol (30:100) sowie Silicon-Hochvakuumfett C ohne Zusätze.

Trennung von Terpenen

In Abb. 1—3 sind Trennungen von Terpenen an verschiedenen stationären Phasen bei 160° C abgebildet. In Tab. 1 (S. 4) sind die relativen, auf Campher bezogenen Retentionsvolumina zusammengestellt.

Analog den bei Aminosäureestern erhaltenen Beobachtungen zeigen polare Moleküle mit Hydroxyl- und Carbonylfunktionen an Trennsäulen mit Silicon-Hochvakuumfetten auf Sterchamol starke Schwanzbildung. Obgleich diese Säulen Kohlenwasserstoffe ausgezeichnet auftrennen, versagen sie bei polaren Molekeln. In Abb. 4 (S. 4) ist die Auftrennung eines natürlichen Geranienöls an einer stationären Phase von Silicon-Hochvakuumfett mit und ohne Zusatz von Lithiumcapronat gegenübergestellt. Es ist augenscheinlich, daß die ungesättigten, nichtcyclischen Alkohole des Geranienöls an der reinen Siliconsäule, die übrigens bei der Trennung der Kohlenwasserstoffe eines Petroläthers etwa 600 theoretische Böden

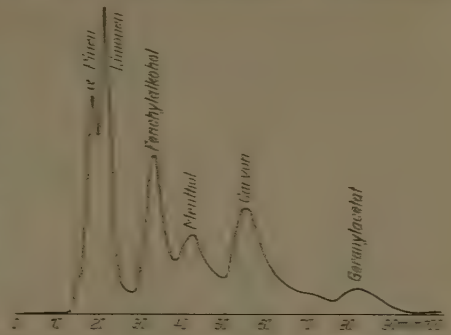


Abb. 1

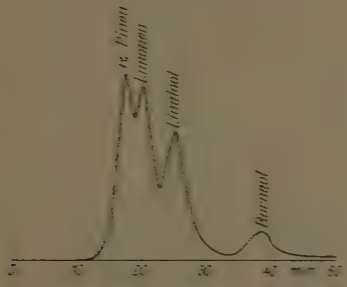


Abb. 2

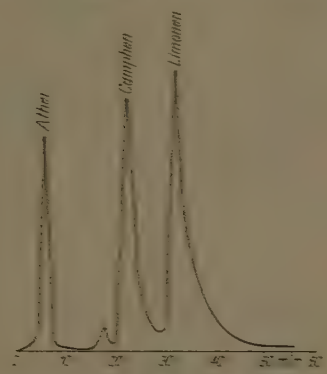


Abb. 3

Abb. 1. Trennung von Terpenen an einer Phase von Silicon-Hochvakuumfett C Natriumcapronat 99 : 1 auf Sterchamol 80 : 100. Säulentemperatur 160° C. ΔP = 74 mm Hg. Durchfluß: 28,5 ml H_2 min. Säulenlänge: 3 m. Säulendurchmesser: 4 mm. Abszisse: Zeit in Minuten.
Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt bei 1 mV Gesamtausschlag

Abb. 2. Trennung von Terpenen an einer Phase von Silicon-Hochvakuumfett C Natriumcapronat 99 : 1 auf Sterchamol 80 : 100. Säulentemperatur 160° C. ΔP = 70 mm Hg. Durchfluß: 26,5 ml H_2 min. Säulenlänge: 3 m. Säulendurchmesser: 4 mm. Abszisse: Zeit in Minuten.
Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt bei 1 mV Gesamtausschlag

Abb. 3. Trennung von Terpenen an einer Phase von Bentonwachs auf Sterchamol 80 : 100. Säulentemperatur 160° C. ΔP = 805 mm Hg. Durchfluß: 27,5 ml H_2 min. Säulenlänge: 3 m. Säulendurchmesser: 4 mm. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt bei 1 mV Gesamtausschlag

Tabelle 1. *Relative Retentionsvolumina von Terpenen und nichtcyclischen, ungesättigten Alkoholen und Estern an verschiedenen stationären Phasen*

(Bezugssubstanz: Campher $V_R^{rel.} = 1{,}00$)

Substanz	Stationäre Phase und Temperatur					
	Siliconfett C/Li-Capr.		Siliconfett C/Na-Capr.		Siliconfett C	
	T=157° C	T=187° C	T=160° C	T=185° C	T=160° C	T=187° C
Camphen . .	0,43	0,59	0,43	0,50	0,46	0,58
α-Pinen . . .	0,55	0,62	0,51	0,595	0,63	0,59
Terpinolen . .	0,60	0,57	0,54	0,50	0,64	0,75
Limonen . . .	0,65	0,75	0,57	0,595	0,70	0,64
Geranylformiat	0,58	—	—	—	—	—
Terpinylacetat	0,78	0,99	—	—	0,825	0,87
Linalool . . .	0,79	0,725	0,73	0,90	0,655	0,78
Fenchylalkohol	0,95	0,915	0,885	0,90	0,61	0,69
Campher . .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Citronellal . .	1,05	1,105	1,00	0,95	1,145	1,075
Citronellol . .	1,60	1,48	—	—	1,65	1,50
Carvon . . .	1,06	1,47	1,525	1,50	1,71	1,42
Menthol . . .	1,15	1,21	1,115	1,10	1,31	1,23
Menthon . . .	1,065	1,07	—	1,00	1,05	1,025
Borneol . . .	1,11	1,345	1,03	1,10	—	0,65
α-Terpineol .	—	1,18	—	1,25	—	—
Citral	—	1,34	—	1,60	0,935	0,77
Geraniol . . .	1,20	1,15	—	1,40	1,10	0,78
Bornylacetat .	—	1,54	—	—	1,76	1,445
Geranylacetat	2,15	2,13	2,165	1,71	—	1,78
Geranylbutyrat	3,42	3,53	—	—	—	4,38

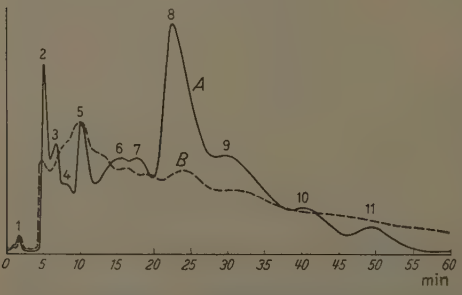


Abb. 4. Trennung von Geranienöl bourb. „HR" an Phasen von Silicon-Hochvakuumfett C/Lithiumcapronat (9 : 1) (*A*) und Silicon-Hochvakuumfett C (*B*) auf Sterchamol (30:100). Säulentemperatur: 155° C. Durchfluß: 37,5 ml H_2/min. Säulenlänge: 3 m, Säulendurchmesser: 4 mm. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt. Bedeutung der Zahlen *1—11* vgl. Abb. 6 (S. 7)

aufweist, wesentlich schlechter getrennt werden als vergleichsweise an Säulen mit dem Lithiumcapronat - Zusatz. Es ist durchaus möglich, daß bei Kieselgur (Celite) als Trägersubstanz solche Zusätze von Alkalicapronaten nicht notwendig sind. Denn es ist erwiesen, daß bei Verwendung von Sterchamol wesentlich größere Adsorptionserscheinungen beobachtet werden als bei Celite 545. Die Alkalicapronate vermindern diese Adsorptionserscheinungen und bewirken dadurch höhere Symmetrie der Elutionsbanden.

Bei der Auswahl stationärer Phasen zur Gaschromatographie von Terpenen muß ganz besonders darauf geachtet werden, daß keine chemischen Umsetzungen empfindlicher Substanzen an den Säulen stattfinden. So sind Phasen mit sauren Bestandteilen, wie Bienenwachs, Stearinsäure usw. zur Trennung von Terpenen nicht geeignet. An solchen Trennsäulen erleidet z.B. Terpinolen Umwandlungen, die das Auftreten einer großen Anzahl neuer Banden bewirken. Die Säulentemperatur soll möglichst 30—100° C unter dem Siedepunkt der Substanz liegen, um Pyrolysen zu vermeiden.

Trennung und Zusammensetzung ätherischer Öle

Mittels der oben beschriebenen Säulen wurden nun verschiedene ätherische Öle, die besonders terpenhaltig sind, aufgetrennt und die Komponenten gaschromatographisch untersucht. Abb. 5 zeigt die Chromatogramme von 3 Geranienölen verschiedener Provenienz. Analog den unterschiedlichen Geruchseigenschaften dieser Öle, treten auch charakteristische Differenzen in quantitativer und qualitativer Zusammensetzung auf. Neben diesem Aroma haben wir uns noch für die Komponenten vieler anderer ätherischer Öle interessiert, z. B. Pfefferminzöl, Fruchtaromen und in ausführlicheren Untersuchungen[4] für das Weinaroma. Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit, über die einzelnen ätherischen Öle zu berichten. Es soll vielmehr am Beispiel des Geranienöls gezeigt werden, wie die Gaschromatographie in Kombination mit anderen physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden zur Erkennung der komplexen Zusammensetzung von Aromastoffen anzuwenden ist.

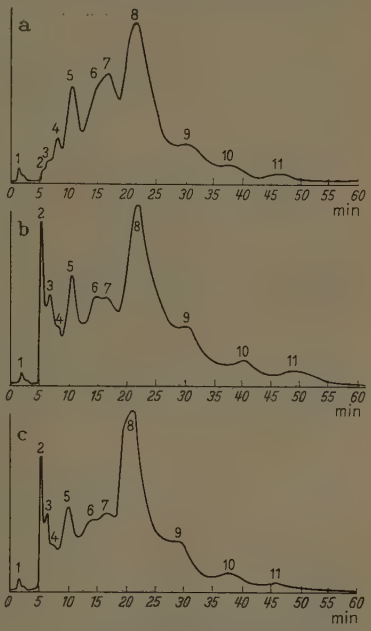


Abb. 5 Trennung von Geranienölen verschiedener Herkunft: a Geranienöl bourb. N, b Geranienöl bourb. HR, c Geranienöl afrik. HR. Säulentemperatur: a und c 156° C; b 155° C. Durchfluß: 37,5 ml H_2/min, Säule: 3 m; Silicon-Hochvakuumfett O/Lithiumcapronat (9 : 1) auf Sterchamol (30 : 100). Zuordnung der Banden *1—11* wie in Abb. 6. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt. Bedeutung der Zahlen *1—11* vgl. Abb. 6 (S. 7)

Zunächst wurden die Retentionsvolumina der Einzelkomponenten des Geranienöls an verschiedenen stationären Phasen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (Tab. 2, S. 6) und die erhaltenen V_R-Werte mit

jenen schon gemessener Substanzen verglichen. Die so aufgeklärten, in Tab. 2 angegebenen Komponenten des Geranienöls wurden nun einzeln dem natürlichen Geranienöl beigemengt und aus den erhaltenen Mischchromatogrammen die Übereinstimmung der Substanzen festgestellt.

Tabelle 2. *Relative Retentionsvolumina der gaschromatographisch getrennten Substanzen in verschiedenen Geranienölen sowie Zuordnung der Banden*

(Bezugssubstanz: Campher $V_R^{rel.} = 1{,}00$, Säule wie in Abb. 6)

Banden, Reihenfolge n. Abb. 6	V_R-Werte und Provenienz der Geranienöle bei versch. Temperatur						Substanz
	T = 156° C			T = 187° C			
	Ger. bourb. HR	Ger. afr.	Ger. bourb. N	Ger. bourb. HR	Ger. afr.	Ger. bourb. N	
1	0,11	0,11	0,11	bei 187° C nicht getr.			—
2	0,38	0,38	0,38				
3	0,46	0,43	0,46				
4	0,56	0,52	0,53	0,60	0,62	0,60	—
5	0,76	0,72	0,75	0,74	0,80	0,74	Linalool
6	0,99	0,96	0,99	0,92	0,95	0,92	Fenchylalkohol u. Menthon
7	1,19	1,17	1,17	1,20	1,15	1,28	Geraniol
8	1,56	1,54	1,56	1,53	1,65	1,53	Citronellol
9	2,16	2,06	2,14	2,05	2,06	2,02	Geranylacetat
10	2,68	2,66	2,80	3,10	2,65	2,61	—
11	3,40	3,12	3,45	3,40	—	3,93	Geranylbutyrat

Eine weitere Bestätigung konnte nun durch ein vollkommen aus reinen Substanzen nach unseren gaschromatographischen Analysen zusammengesetztes künstliches Geranienöl erhalten werden, dessen Gaschromatogramm dem des natürlichen Geranienöls vergleichbar ist. Die Gaschromatogramme des natürlichen und des künstlichen Geranienöls sind in Abb. 6 gegenübergestellt.

Das künstliche Geranienöl erinnert auch in seinen Geruchseigenschaften an das natürliche Öl, obgleich noch mindestens fünf Komponenten fehlen.

Zur weiteren Erhärtung dieser Ergebnisse können die Fraktionen nach der gaschromatographischen Trennung nun aufgefangen werden und spektroskopisch durch Messung der Ultrarotabsorptionspektren und Vergleich mit reinen Substanzen eine Bestätigung der Mischchromatogramme erhalten werden. Anderseits können aber auch die Verbindungen mit gleicher funktioneller Gruppe in Form nichtflüchtiger Derivate ausgeschieden werden. Wir bezeichnen diese bei der Untersuchung von komplex zusammengesetzten Aromastoffen außerordentlich bewährte Methode als *Ausscheidungsanalyse*. Dieser analytische Trennungsgang erlaubt außer einer Bestätigung der im Mischchromatogramm erhaltenen

Ergebnisse auch eine Nachprüfung, ob die einzelnen Banden des Chromatogramms auf eine oder mehrere Substanzen zurückzuführen sind.

Wir möchten den Trennungsgang der Ausscheidungsanalyse zunächst an einem einfachen, selbst hergestellten Substanzgemisch aufzeigen.

Zur Ausscheidung der Verbindungen mit Keto- oder Aldehydgruppierungen setzen wir mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder Semicarbazidhydrochlorid nach den üblichen Reaktionsbedingungen[1] um. Alkohole werden in Form ihrer Dinitrobenzoate oder Benzoesäureester ausgeschieden, Säuren als Alkalisalze.

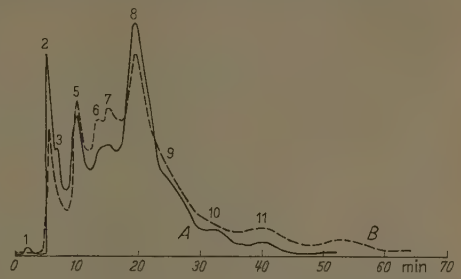


Abb. 6. Vergleich eines natürlichen (*A*) und eines zusammengestellten (*B*) Geranienöls. Die Banden entsprechen folgenden Substanzen: *1* nicht identifiziert, *2* nicht identifiziert, *3* Phellandren (?), *4* nicht identifiziert, *5* Linalool, *6* Fenchylalkohol und Menthon, *7* Geraniol, *8* Citronellol, *9* Geranylacetat, *10* nicht identifiziert, *11* Geranylbutyrat. Säule wie in Abb. 5. Säulentemperatur: 162° C, Durchfluß: 38,0 ml H_2/min, ΔP = 264 mm Hg. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt

Nachdem auf diese Weise die Aldehyde und Ketone, die Säuren und die Alkohole ausgeschieden sind, werden wiederum Gaschromatogramme durchgeführt. Je nach der angewandten Gruppenreaktion fehlen in diesen Differenzchromatogrammen einzelne Verbindungen und erlauben so eine weitere Bestätigung der mittels des Vergleichs der V_R-Werte erhaltenen Ergebnisse. Abb. 7 zeigt das Gaschromatogramm einer Mischung von Aceton, Acetaldehyd, Diäthyläther und Methanol und das Differenzchromatogramm nach Ausscheidung der Carbonylverbindungen mittels Semicarbazids und des Alkohols mittels Benzoylchlorids.

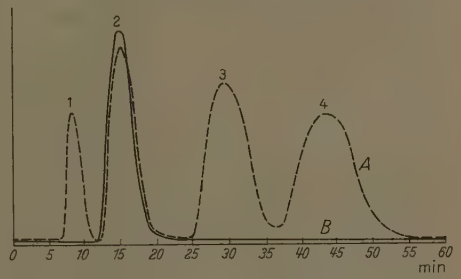


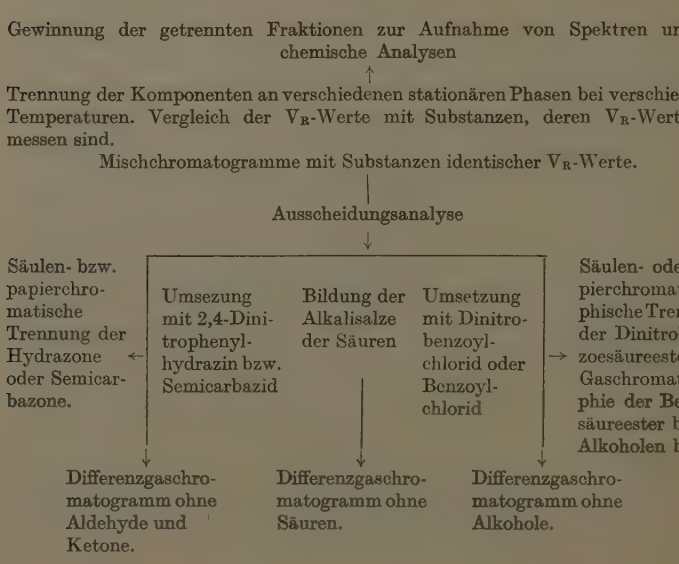
Abb. 7. Gaschromatogramme von einer Mischung aus Acetaldehyd (*1*), Diäthyläther (*2*), Aceton (*3*) und Methanol (*4*) vor (*A*) und nach (*B*) Umsetzungen mit Semicarbazid und Benzoylchlorid. Säule: 1 m; Dinonylphthalat auf Sterchamol (30:100). Temperatur 20° C. Durchfluß: 41,5 ml H_2/min. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt

Ähnlich ist auch beim Geranienöl vorgegangen worden. Wenn man die als Linalool, Geraniol, Fenchylalkohol und Citronellol erkannten Alkohole des Geranienöls (peaks 5—8) in Form ihrer Benzoesäureester nach mehrmaligem Umsatz mit Benzoylchlorid abscheidet, verschwinden die Banden 5

und 6 nicht vollständig (Abb. 8), wie dies beim Vorliegen reiner Alkohole zu erwarten wäre. Es verbleiben immer geringe Mengen von Substanzen, die sich somit als Verbindungen ohne Hydroxylfunktion erweisen, welche nicht von den Alkoholen abgetrennt worden sind. Bande 6 enthält so z.B. neben Fenchylalkohol noch Menthon. Bei unseren Trennungsbedingungen haben sie gleichen V_R-Wert und trennen sich deshalb nicht von Fenchylalkohol und Linalool.

Da nun bei den komplex zusammengesetzten, natürlichen Aromastoffen immer die verschiedensten Substanzen mit gleichen V_R-Werten auftreten können, wird erst die chemische Ausscheidung und Durchführung von Differenzchromatogrammen eine letzte Entscheidung über die Zusammensetzung treffen können. Vor allen Dingen bei Substanzen noch unbekannter Konstitution erlauben solche Trennungsgänge Aussagen über die funktionellen Gruppen und damit in Verbindung mit der infrarotspektroskopischen Untersuchung eine erste Aussage über die Konstitution der Verbindung. So können wir dem Differenzchromatogrammen in Abb. 8 entnehmen, daß die Banden 2 vollständig und 3 teilweise auf Alkohole zurückzuführen sind, deren Konstitution uns noch unbekannt ist.

Nach unseren Erfahrungen bei der Bearbeitung von Aromastoffen erscheint der schematisch wiedergegebene, systematische Arbeitsgang zur Aufklärung ätherischer Öle am geeignetsten:


Gewinnung der getrennten Fraktionen zur Aufnahme von Spektren und für chemische Analysen
Trennung der Komponenten an verschiedenen stationären Phasen bei verschiedenen Temperaturen. Vergleich der V_R-Werte mit Substanzen, deren V_R-Werte gemessen sind.
Mischchromatogramme mit Substanzen identischer V_R-Werte.
Ausscheidungsanalyse
Säulen- bzw. papierchromatische Trennung der Hydrazone oder Semicarbazone.
Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bzw. Semicarbazid
Bildung der Alkalisalze der Säuren
Umsetzung mit Dinitrobenzoylchlorid oder Benzoylchlorid
Säulen- oder papierchromatographische Trennung der Dinitrobenzoesäureester. Gaschromatographie der Benzoesäureester bei Alkoholen bis C_8.
Differenzgaschromatogramm ohne Aldehyde und Ketone.
Differenzgaschromatogramm ohne Säuren.
Differenzgaschromatogramm ohne Alkohole.

Bei dem hier wiedergegebenen Trennungsgang werden lediglich Trennoperationen und Identifizierungsreaktionen angewandt, die sich im Mikromaßstab durchführen lassen. Dadurch werden für die gesamten Operationen nur geringe Mengen Ausgangssubstanz benötigt. Der Arbeitsgang muß noch für verschiedene Substanzklassen, wie Ester, die wir mit einer bewährten papierchromatographischen Methode[6] untersuchen, vervollständigt werden. Auch werden bestimmte Probleme zu einer Abbänderung dieses Schemas veranlassen, so z.B. die Gegenwart besonders empfindlicher Substanzen.

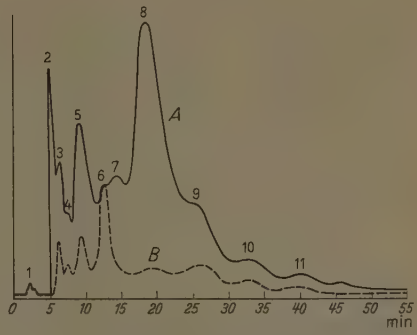


Abb. 8. Gaschromatogramme eines Geranienöls bourb. vor *(A)* und nach *(B)* Umsetzung mit Benzoylchlorid. Zuordnung der Zahlen zu den Substanzen und Säule wie bei Abb. 6. Temperatur: 162° C, Durchfluß: 37,5 ml H_2/min. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Schreiberausschlag in Millivolt

Eine sinnvolle systematische Kombination der verschiedenen chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden mit der Gaschromatographie im Mittelpunkt wird jedoch bei den bisher analytisch schwierig zu bearbeitenden ätherischen Ölen wesentliche Fortschritte erbringen.

Zusammenfassung

Die gaschromatographische Trennung von in ätherischen Ölen vorkommenden Terpenen und einiger terpenverwandter, nichtcyclischer ungesättigter Alkohole und Ester wird beschrieben. Ätherische Öle von Pflanzen lassen sich bei 160 bzw. 187° C gaschromatographisch analysieren.

Am Beispiel des Geraniumöls wird ein allgemein zur Aufklärung der Zusammensetzung ätherischer Öle anwendbarer Arbeitsgang aufgezeigt. Dieser beruht neben der Bestimmung der Retentionsvolumina an verschiedenen stationären Phasen bei verschiedenen Temperaturen auf der Ausscheidung von Substanzen gleicher funktioneller Gruppe und der darauffolgenden Durchführung von Differenzchromatogrammen. Im Geranienöl sind mittels dieses Verfahrens bisher 15 Substanzen aufgefunden worden, von denen 8 identifiziert worden sind.

Der Chemischen Fabrik „Naarden", Naarden/Holland, danke ich bestens für Unterstützung durch Bereitstellung von Chemikalien.

Literatur

[1] Vgl. z. B.: Bauer, K. H., u. H. Moll: Die organische Analyse, Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1954. — [2] Bayer, E.: Gaschromatographie, Springer-Verlag im Druck. — [3] Bayer, E.: Preprint 2nd Symposium on Gas Chromatography,

Amsterdam 1958. — Bayer, E., F. Born u. K.-H. Reuther: Angew. Chem. **69**, 640 (1957). — [4] Bayer, E.: Vitis **1**, 1958 im Druck. — [5] Bayer, E., u. F. Born: unveröffentlicht. — [6] Bayer, E., u. K.-H. Reuther: Angew. Chem. **68**, 698 (1956); vgl. diese Z. **158**, 298 (1957). — [7] Bayer, E., u. K.-H. Reuther: unveröffentlicht. — [8] Cropper, F. R., and A. Heywood: Nature (London) **172**, 1101 (1953); vgl. diese Z. **143**, 446 (1954). — [9] James, A. T.: Diskussionsbeitrag in Desty, Vapour Phase Chromatography. Butterworths, London 1957, zit. S. 233. — [10] James, A. T., and A. J. P. Martin: Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vergl. diese Z. **142**, 449 (1954). — [11] James, A. T., and A. J. P. Martin: Biochemic. J. **63**, 144 (1956); vgl. **154**, 439 (1957). — [12] Keulemans, A. I. M.: Gaschromatography. Reinhold Publ. Corp. New York, 1957, zit. S. 60. — [13] Keulemans, A. I. M., A. Kwantes and P. Zaal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 357 (1955); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956). — [14] Meigh, D. F.: Nature (London) **170**, 579 (1952). — Newcombe, A. G. and S. G. Reid: Nature (London) **172**, 455 (1953); vgl. diese Z. **142**, 444 (1954). — [15] Ray, N. H.: J. appl. Chem. **4**, 82 (1954).

Dr. E. Bayer, Karlsruhe, Englerstr. 11,
Institut f. organische Chemie d. Technischen Hochschule

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

Quantitative Mehrkomponentenanalysen

I. Gaschromatographische Untersuchungen von Phenolgemischen

Von

G. Bergmann und D. Jentzsch

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1958)

Einleitung

Die Anwendung molekülspektroskopischer Methoden erlaubt die quantitative Analyse von Gemischen ohne eine Auftrennung in die einzelnen Komponenten. Zahlreiche solcher Analysenverfahren sind heute für das ultraviolette oder infrarote Spektralgebiet sowie für die Ramanspektroskopie bekannt. Die Genauigkeit dieser Analysen ist unter anderem im wesentlichen abhängig von der Zahl der die Mischungen zusammensetzenden Komponenten. Schon Drei- und Vierkomponenten-Analysen sind meist für das ganze Konzentrationsgebiet nur mit einem Verlust an Genauigkeit durchzuführen. Dadurch gewinnen für höhere Genauigkeitsansprüche die Methoden der Auftrennung vor der spektroskopischen Bestimmung immer mehr an Bedeutung. Durch eine Vortrennung kann ein Vielkomponentengemisch oft in solche 2- oder 3-Komponentengemische zerlegt werden, deren quantitative spektroskopische Analyse keine Schwierigkeiten bereitet. Ionenaustauschverfahren und die Methoden der Verteilungschromatographie sind für solche Zwecke vielfach eingesetzt worden.

Die spektroskopische Analyse von technischen Gemischen aus Phenol, Kresolen und Xylenolen im UV oder IR ist nun bei höheren Genauigkeitsansprüchen ohne Vortrennung nur in speziellen Fällen möglich, im allgemeinen jedoch undurchführbar. Zur Auftrennung in einzelne, nur wenige Komponenten enthaltende Fraktionen kann die Verteilungschromatographie im System Cyclohexan-Wasser mit Silicagel als Trägermaterial [1,2,3] verwendet werden. Die so erhaltenen Fraktionen sind im UV ohne weitere Vorbereitung analysierbar; auch eine IR-Analyse ist in besonderen Fällen möglich. In neuerer Zeit bietet sich nun daneben die Gaschromatographie als sehr leistungsfähige Trennmethode an. Bei einwandfrei getrennten Substanzen liefert die Auswertung der Gaschromatogramme selbst eine quantitative Analyse, ohne daß eine andere Methode hinzugezogen werden muß. Häufig reicht aber z. B. bei Isomeren der erzielte Trenneffekt zu einer quantitativen Analyse nicht aus. In solchen Fällen bringt jedoch eine gaschromatographische Vortrennung, das Auffangen entsprechender Fraktionen und deren spektroskopische Untersuchung das gewünschte Ergebnis.

In dieser Mitteilung soll zunächst über gaschromatographische Untersuchungen an Phenolen berichtet werden.

Apparatur und Arbeitsweise

Die Methode und die Arbeitsweise der Gaschromatographie ist bereits häufig in der Literatur beschrieben worden, so daß hier darauf verwiesen werden kann [4]. Für die Lösung des vorliegenden Problems wurde ein handelsüblicher Gaschromatograph (Modell 154, Perkin-Elmer Corporation) in Verbindung mit einem 10 mV-Kompensationsschreiber (Speedomax, Leeds & Northrup) verwendet*. Als Trägergas diente Helium, dessen Strömungsgeschwindigkeit — für jede Versuchsreihe konstant gehalten — zwischen 6 l/Std und 14 l/Std variierte. Die verwendeten Säulen hatten eine Länge von 1 m bzw. 2 m und waren mit „Celite" gefüllt, das mit verschiedenen Substanzen imprägniert war:

Säule A (1 m) stationäre Phase: n-Decylphthalat,
Säule C (2 m) stationäre Phase: Siliconöl „Dow Corning".

Das direkte Einbringen der erforderlichen kleinen Mengen der Phenole in die Säulen erwies sich als unzweckmäßig, da infolge der relativ hohen Viscosität keine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden konnte. Es wurden deshalb von allen Substanzen 5—20%ige Lösungen in Cyclohexan hergestellt und diese mit Hilfe einer Mikroinjektionsspritze aufgegeben. Cyclohexan eignete sich infolge seines Siedepunktes und seines kleinen Retentionsvolumens hierfür gut.

* Für die leihweise Überlassung des Gerätes sind wir den Herren Dr. J. Uekötter und Dr. A. Jeltsch, Steinkohlengas AG., Dorsten, zu Dank verpflichtet.

Zur Herabsetzung der Polarität des Phenols, der Kresole und der Xylenole wurden diese Substanzen in bestimmten Fällen vor der gaschromatographischen Trennung nach bekannten Methoden mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat zu ihren Methyl- bzw. Äthyläthern umgesetzt (Arbeitsvorschriften siehe unten).

Die Auswertung der Chromatogramme konnte infolge der konstanten Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases über die Retentionszeiten vorgenommen werden. Der Austritt einer Komponente i aus der Säule wurde mit Hilfe des Retentionsverhältnisses q_i, das sich nach Gl. (A) als Quotient aus der Retentionszeit t_i dieser Komponente und der Retentionszeit t_{st} eines Standards ergibt, charakterisiert:

$$q_i = t_i/t_{st} \; . \qquad \text{(A)}$$

Phenol diente als Standardsubstanz für alle kernsubstituierten Phenole, Anisol für alle methylierten bzw. äthylierten Phenole. Beide wurden in kleinen Mengen den jeweiligen Lösungen zugesetzt.

Die untersuchten Phenole sind mit ihren Siedepunkten in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen und ihrer Siedepunkte*

Substanz	Sdp. °C	Substanz	Sdp. °C	Substanz	Sdp. °C
Phenol	182	Anisol	154	Phenetol	170
o-Kresol	191	o-Methylanisol	171	o-Methylphenetol	190
m- „	203	m- „	177	m- „	189
p- „	203	p- „	176	p- „	189—191
2,3-Xylenol	214	2,3-Dimethyl-anisol	199	2,3-Dimethyl-phenetol	195
2,4- „	209	—	—	—	—
2,5- „	209	2,5-Dimethyl-anisol	194	2,5-Dimethyl-phenetol	202—203
2,6- „	203	2,6- „	182	2,6- „	194,5
3,4- „	222	3,4- „	204	—	—
3,5- „	218	3,5- „	193	3,5-Dimethyl-phenetol	210
o-Äthylphenol	207,5	o-Äthylanisol	187	o-Äthylphenetol	189—192
m- „	217	m- „	196,5	m- „	—
p- „	218	p- „	196,5	p- „	211

Die Untersuchungen führten nur in der stärker polaren Säule (A) zu brauchbaren Ergebnissen; in der Säule C waren die Retentionsverhältnisse und die Halb- bzw. Fünftelwertsbreiten der Banden für eine analytische Auswertung zu groß. Innerhalb des wählbaren Temperaturbereiches war die maximale Arbeitstemperatur des Gerätes von 150° C die günstigste, da bei niederen Temperaturen wohl die Retentionsverhältnisse der Bandenmaxima größere Unterschiede zeigten, die

Halbwertsbreiten jedoch so weit anstiegen, daß eine quantitative Analyse durch Auswertung der Bandenflächen unmöglich war. Auch die bei 150° C erzielten Trenneffekte konnten nur bei höchster Empfindlichkeit und minimaler Substanzaufgabe erreicht werden, so daß Analysen mit befriedigender Genauigkeit nur in ganz beschränkten Konzentrationsverhältnissen aussichtsreich waren.

Zur Verbesserung der Trenneffekte zwischen den einzelnen Substanzen standen folgende Wege zur Diskussion:

Steigerung der Arbeitstemperatur über 150° C,
Herabsetzung des polaren Charakters der Phenole durch Verätherung der Phenolgruppe.

Das Arbeiten bei höheren Temperaturen als 150° C war aus apparativen Gründen unter den gegebenen Bedingungen unmöglich.

Die Verätherung der Phenolgruppe sollte eine doppelte Wirkung haben: Durch die Herabsetzung des polaren Charakters infolge der Verätherung liegen die Siedepunkte, z. B. der Methyläther, durchweg um fast 20° niedriger als die der Phenole (Tab. 1), so daß die Differenz zwischen Siedetemperatur der einzelnen Substanzen und Arbeitstemperatur des Gaschromatographen kleiner wird. Zugleich müßte die Herabsetzung der Polarität durch die Verätherung die Wechselwirkung zwischen Substanz und stationärer Phase in der Säule ändern und somit die Reihenfolge des Austritts der einzelnen Komponenten aus der Säule und die Trenneffekte zwischen den Komponenten beeinflussen.

Um den Einfluß der Länge der am Phenolsauerstoff gebundenen Kohlenstoffkette prüfen zu können, wurde neben der Methylierung auch eine Äthylierung durchgeführt. Die Siedepunkte der Phenetole lagen nur noch wenig unter den Siedepunkten der Phenole, so daß die maximal erreichbare Arbeitstemperatur des Gerätes für quantitative Analysen dieser Substanzen zu niedrig lag. Die untersuchten Phenoläther sind ebenfalls mit ihren Siedepunkten in Tab. 1 aufgeführt.

Diskussion

Der Verteilungskoeffizient homologer Substanzen zwischen stationärer und mobiler Phase wird in erster Linie durch den Dampfdruck der Probe und durch die Wechselwirkung mit der stationären Phase bestimmt.

Der Dampfdruck seinerseits hängt von den intermolekularen Wechselwirkungen im flüssigen Zustand ab. Hieraus wird z. B. die Reihenfolge der Siedepunkte der Xylenolisomeren verständlich, die um so tiefer sieden, je geringer die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen — z. B. unter dem Einfluß benachbarter, sterisch abschirmender Alkylsubstituenten — ist.

Bei der Trennung von Phenolgemischen an einer stark polaren, zu Wasserstoffbrückenbindungen neigenden stationären Phase wird man

also in erster Näherung eine Auftrennung nach dem Dampfdruck der einzelnen Komponenten erwarten müssen, da die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Molekülen in der kondensierten Phase den Dampfdruck im gleichen Sinne beeinflussen wie die Wechselwirkungen zwischen Probe und stationärer Phase den Verteilungskoeffizienten. Abweichungen von der Auftrennung nach dem Dampfdruck werden dann auftreten, wenn infolge sterischer Verhältnisse usw. die Auswirkungen in den beiden Fällen unterschiedlich sind.

Durch Verätherung der Phenole zu den Anisolen oder Phenetolen wird der polare Charakter der Substanzen wesentlich herabgesetzt. Zugleich verschwindet auch die Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung, so daß alle Phenoläther geringere Retentionszeiten als die entsprechenden Phenole zeigen müssen. Allerdings sollten dabei meßbare Unterschiede zwischen methylierten und äthylierten Verbindungen auftreten.

Beim Arbeiten mit der schwachpolaren stationären Phase waren Trenneffekte nach Dampfdruckunterschieden auf Grund besonderer Strukturen nicht zu erwarten, vielmehr sollte die Trennung im wesentlichen nach der Größe des Molekulargewichtes erfolgen. Auf Grund dieser Überlegungen erschien es sinnvoll, die bei der gaschromatographischen Trennung gemessenen Retentionsverhältnisse in ihren Beziehungen zu dem Dampfdruckverhalten zu untersuchen.

a) Darstellung der Ergebnisse

Aus der vereinfachten Form der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\log p_i = -\frac{L_i}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + B_i' \tag{1}$$

mit L_i = Verdampfungswärme der Substanz i, B_i' = konst.
erhält man für den Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses zweier Substanzen 1 und 2, wenn zugleich die Gültigkeit der Regel von Pictet-Trouton über die Konstanz der Siedeentropien vorausgesetzt wird:

$$\log p_2/p_1 = \log p_2 - \log p_1 = -k\,(L_2 - L_1) \cdot \frac{1}{T}, \tag{2}$$

$$\text{wobei } k = \frac{1}{4{,}573} \quad \frac{\text{Mol} \cdot \text{Grad}}{\text{cal}} \text{ ist.}$$

Substituiert man für Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes gemäß der Pictet-Troutonschen Regel die Siedeentropie mit Gl. (3)

$$\frac{L_s}{T_s} = K \sim 21 \text{ cal Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1} \tag{3}$$

wobei L_s = Verdampfungsenthalpie, T_s = Siedetemperatur,

so erhält man:

$$\log p_2/p_1 = -k \cdot K \cdot \frac{1}{T}\,(T_{s_2} - T_{s_1})\,. \tag{4}$$

Bezieht man im Falle der Gaschromatographie eine zu untersuchende Substanz i auf eine Standardsubstanz St, so ergibt sich:

$$\log p_{St} / p_i = k \cdot K \cdot \frac{1}{T} (T_{s_i} - T_{s_{St}}) . \tag{4a}$$

Nach Consden, Gordon u. Martin[3], James u. Martin[7] sowie Herington[5] hängt das auf einen Standard St bezogene Retentionsverhältnis q_i der Komponente i vom Dampfdruck- und Aktivitätenverhältnis in folgender Weise ab:

$$\log q_i = \log \frac{t_i}{t_{St}} \approx \log p_{St}/p_i - \log \gamma_i/\gamma_{St} , \tag{5}$$

wobei γ_i bzw. γ_{St} die Aktivitätskoeffizienten der Komponente i bzw. des Standards bei unendlicher Verdünnung in binärer Mischung mit der stationären Phase sind.

Durch Einsetzen der Gl. (4a) erhält man eine allgemeine Beziehung für den Logarithmus des Retentionsverhältnisses, die neben den Siedetemperaturen der Substanzen auch die Arbeitstemperatur T_A in der Trennsäule enthält:

$$\log q_i \approx k \cdot K \cdot \frac{1}{T_A} (T_{s_i} - T_{s_{St}}) - \log \gamma_i/\gamma_{St} . \tag{6}$$

Für die Darstellung der Meßergebnisse bei konstanter Arbeitstemperatur T_A der Trennsäule wird Gl. (6) am besten in folgender Form geschrieben:

$$\log q_i \approx k \cdot K \cdot \frac{1}{T_A} T_{s_i} + C - \log \gamma_i/\gamma_{St} \tag{6a}$$

$$\text{wobei } C = -\frac{k \cdot K}{T_A} T_{s_{St}} \text{ ist.} \tag{7}$$

Der Logarithmus der Retentionsverhältnisse bei einer bestimmten Arbeitstemperatur T_A ist also eine lineare Funktion der Siedetemperaturen der einzelnen Substanzen, wenn die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Substanzen $\gamma_1, \gamma_2 \ldots$ gleich sind. Für chemisch „ähnliche" Verbindungen kann dies in gewissen Grenzen angenommen werden. Dient darüber hinaus als Standard ebenfalls eine chemisch ähnliche Verbindung, so sollte Gl. (8) gelten

$$\log \gamma_1/\gamma_{St} = \log \gamma_2/\gamma_{St} = 0. \tag{8}$$

Der Achsenabschnitt der Geraden sollte gleich der Konstanten C werden.

Die Logarithmen der Retentionsverhältnisse q_i der in den beiden Säulen untersuchten Phenole, Anisole und Phenetole sind in den Abb. 1, 2 (S. 16) und 3 (S. 17) als Funktion der absoluten Siedetemperaturen T_{s_i} aufgetragen. Wie man aus Tab. 2 (S. 18) entnehmen kann, bestätigen die für den Achsenabschnitt C und die Neigung der Geraden aus Gl. (6a) — unter Annahme der Gültigkeit von Gl. (8) — berechneten und die aus den

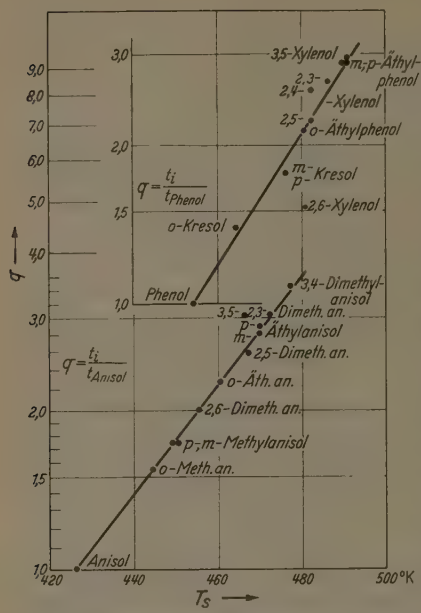


Abb. 1. Logarithmus der Retentionsverhältnisse q als Funktion der absoluten Siedetemperatur T_s für Phenole und Anisole. Säule A 1 m, absolute Arbeitstemperatur $T_A = 423°$ K

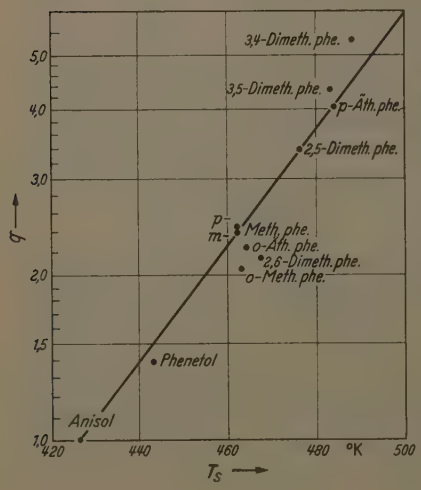


Abb. 2. Logarithmus der Retentionsverhältnisse q als Funktion der absoluten Siedetemperaturen T_s für Phenetole. Säule A 1 m, absolute Arbeitstemperatur $T_A = 423°$ K

Diagrammen graphisch ermittelten Werte die Annahmen, die zur Ableitung der Gl. (6a) gemacht wurden.

Der Achsenabschnitt und die Geradenneigung werden allerdings nur dann mit den aus Gl. (6a) errechneten Werten übereinstimmen, wenn die zwischenmolekularen Kräfte mit der stationären Phase in der gleichen Größenordnung liegen wie innerhalb der kondensierten Phase.

Die Abb. 1—3 zeigen ferner im Verlauf der gewonnenen Geraden, daß diese für Phenylmethyl- und Phenyläthyl-Äther gut übereinstimmen, daß jedoch die Phenole, obwohl deren q-Werte auf denselben Standard (Anisol) bezogen worden sind, eine andere Neigung der Geraden aufweisen und diese die Abszisse ($q = 1$) nicht beim Siedepunkt des Standards schneidet. Dieses stimmt mit der Abweichung der Phenole von der Pictet-Troutonschen Regel überein. Unter Verwendung der für Phenol gültigen Konstanten 24 cal/Mol · Grad erhält man befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.

Es bleibt zu erwähnen, daß sich nach Gl. (7a) aus dem Achsenabschnitt die Verdampfungswärme des Standards ergibt:

$$L_{s_{St}} = -C \cdot \frac{T_A}{k} \quad [\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1}] \qquad (7a)$$

und daß nach Gl. (9) aus der Neigung m der Geraden die Verdampfungswärme aller auf der Geraden liegenden Verbindungen errechnet werden kann:

$$L_{s_{\parallel}} = \frac{m}{k} \cdot T_{s_i} \cdot T_A \cdot$$

$$[\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1}] \; . \qquad (9)$$

Die entsprechenden Zahlen sind in Tab. 3 (S. 18) zusammengestellt.

Werden die bei verschiedenen Arbeitstemperaturen T_A gewonnenen Meßergebnisse im log q/T_s-Diagramm eingetragen, so unterscheiden sich — wie aus Gl. (6a) hervorgeht — die erhaltenen Geraden in Neigung und Achsenabschnitt. In Abb. 4 sind die Ergebnisse für Messungen an den Anisolen bei 150, 130 und 110° C dargestellt. Die aus Gl. (7) bzw. (6a) für die Achsenabschnitte bzw. die Neigungen berechneten Werte sind in Tab. 4 (S. 18) den graphisch ermittelten gegenübergestellt. Wie man sehen kann, weichen die mit einer konstanten Siedeentropie von 21,0 cal/Mol · Grad berechneten Werte geringfügig von den Meßergebnissen ab. Bei der relativ hohen Differenz zwischen Siede- und Arbeitstemperatur rührt dieses wahrscheinlich von der nicht erfaßten Änderung der Siedeentropie mit der Temperatur her. Wird diese berücksichtigt, so erhält man Werte, die ebenfalls in Tab. 4 mitaufgeführt sind.

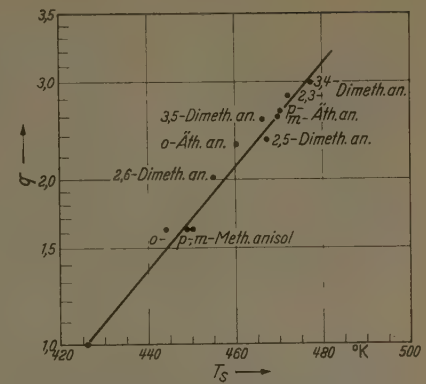


Abb. 3. Logarithmus der Retentionsverhältnisse q als Funktion der absoluten Siedetemperatur T_s für Anisole. Säule C 2 m, absolute Arbeitstemperatur $T_A = 423°$ K

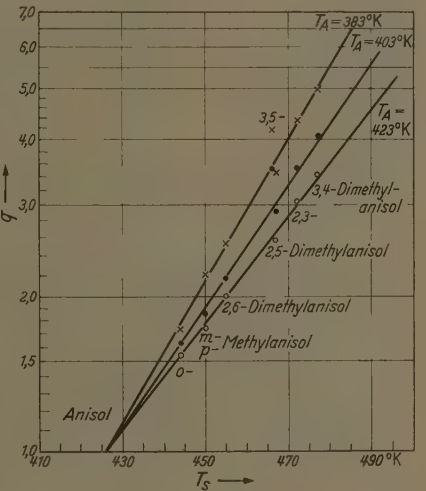


Abb. 4. Logarithmus der Retentionsverhältnisse q als Funktion der absoluten Siedetemperatur T_s für Anisole bei den absoluten Arbeitstemperaturen $T_A = 383$, 403 und 423° K. Säule A 1 m

Wie aus Gl. (6) hervorgeht, sollten für jede Substanz die bei verschiedenen Arbeitstemperaturen T_A gewonnenen log q-Werte eine lineare

Tabelle 2. *Übersicht über die Auswertung der Diagramme*

Substanzgruppe	Säule	T_A °K	Achsenabschnitt C		Neigung m [Grad^{-1}]	
			berechnet nach Gl. (7)	graphisch ermittelt	berechnet nach Gl. (6a)	graphisch ermittelt
Phenole	A 1 m	423	— 4,93		$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	
			— 5,64*	— 5,66	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$*	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$
Anisole	A 1 m	423	— 4,62	— 4,40	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$
Phenetole . . .	A 1 m	423	— 4,62	— 4,48	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$
Anisole	C 2 m	423	— 4,62	— 4,06	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	$0{,}95 \cdot 10^{-2}$

* berechnet mit $K = 24$ cal/Mol · Grad

Tabelle 3. *Vergleich der Verdampfungsenthalpien in kcal/Mol · Grad*

Substanz	Literaturwert*	berechnet nach Gl. (7a)	berechnet nach Gl. (9)
Phenol	10,95	10,95	
o-Kresol	10,72		11,22
m-Kresol	11,32		11,51
p-Kresol	11,34		11,51
2,3-Xylenol	11,33		11,78
2,4-Xylenol	11,13		11,65
2,5-Xylenol	11,13		11,65
2,6-Xylenol	11,23		11,01
3,4-Xylenol	12,33		11,97
3,5-Xylenol	12,15		11,87
o-Äthylphenol. . .	10,71		11,62
m-Äthylphenol . .	12,18		11,85
p-Äthylphenol . .	11,79		11,87
Anisol	8,8	8,6	

* Physical Properties of Chemical Compounds, No. 15th of the Advances: Chemistry Series, edited by the staff of Industrial and Engineering Chemistry, June 1955 by Amer. Chem. Soc., Washington.

Tabelle 4. *Achsenabschnitt C und Neigung m der Geraden im $\log q/T_s$ = Diagramm bei verschiedenen Arbeitstemperaturen T_A für Anisole in Säule A 1 m*

T_A °K	Achsenabschnitt C		$C \cdot T_A$ [Grad]		Neigung m [Grad^{-1}]		$m \cdot T_A$	
	berechnet nach Gl. (7)	graphisch ermittelt	berechnet	graphisch ermittelt	berechnet n. Gl. (6a)	graphisch ermittelt	berechnet	graphisch ermittelt
423	— 4,62	— 4,40	$-1{,}96 \cdot 10^3$	$-1{,}86 \cdot 10^3$	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$	4,59	4,35
403	— 4,85	— 4,96	$-1{,}96 \cdot 10^3$	$-2{,}00 \cdot 10^3$	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$	$1{,}19 \cdot 10^{-2}$	4,59	4,80
			$-1{,}98 \cdot 10^3$*				4,64*	
383	— 5,11	— 5,84	$-1{,}96 \cdot 10^3$	$-2{,}24 \cdot 10^3$	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$	4,59	5,25
			$-2{,}04 \cdot 10^3$†				4,68†	

* mit $K = 21{,}2$ cal/Mol · Grad † mit $K = 21{,}4$ cal/Mol · Grad

Funktion von $\frac{1}{T_A}$ sein. Ihre Neigung ist aus Gl. (6) gegeben mit Gl. (10).

$$m' = k \cdot K\,(T_{s_i} - T_{s_{St}}). \quad \text{[Grad]} \tag{10}$$

Bei Gültigkeit von Gl. (8) sollten sich alle Geraden im Ursprung ($\log q = 0$, $\frac{1}{T_A} = 0$) schneiden.

Die Auswertung der hier mitgeteilten Ergebnisse unter diesem Blickwinkel stimmt jedoch nur qualitativ mit der Erwartung überein. Es werden zwar im $\log q/\frac{1}{T_A}$-Diagramm Geraden erhalten, aber die Neigung ist wesentlich größer, als nach Gl. (10) zu erwarten ist.

Prinzipiell ist es nun möglich, von vornherein eine exaktere Dampfdruckformel zu verwenden, wobei man natürlich eine höhere Konstantenzahl in Kauf nehmen muß. Es bietet sich hierfür die Antoinesche Gleichung an, die nach Gl. (11) geschrieben werden kann:

$$\log p_i = -\frac{A_i}{C_i + t} + B_i = -\frac{A_i}{\vartheta_i} + B_i, \tag{11}$$

worin A_i, B_i und C_i substanzabhängige Konstanten sind, t die Temperatur in ° C und $\vartheta_i = C_i + t$ bedeuten.
B_i läßt sich hier wieder durch die Bedingungen am Siedepunkt ausdrücken:

$$B_i = \log p_s + \frac{A_i}{\vartheta_{s_i}} \quad . \tag{11a}$$

Der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses für eine Standardsubstanz St und eine Komponente i ergibt sich dann zu:

$$\log \frac{p_{St}}{p_i} = -A_{St}\left(\frac{1}{\vartheta_A} - \frac{1}{\vartheta_{s_{St}}}\right) + A_i\left(\frac{1}{\vartheta_A} - \frac{1}{\vartheta_{s_i}}\right). \tag{12}$$

Da die in Gl. (11) aufgeführte Konstante C_i für verschiedene „chemisch ähnliche" Substanzen nahezu gleich ist ($\pm 5\,\%$), kann $\frac{1}{\vartheta_1} = \frac{1}{\vartheta_2} = \frac{1}{\vartheta_A}$ gesetzt werden, wobei $\vartheta_A = t_A + C$ im Falle der Gaschromatographie die Arbeitstemperatur t_A enthält.

Nach Gl. (5) ergibt sich auch hier die Proportionalität zum Logarithmus des Retentionsverhältnisses

$$\log q_i \approx -A_{St}\left(\frac{1}{\vartheta_A} - \frac{1}{\vartheta_{s_{St}}}\right) + A_i\left(\frac{1}{\vartheta_A} - \frac{1}{\vartheta_{s_i}}\right) - \log \gamma_i/\gamma_{St}\,. \tag{13}$$

Ähnlich wie oben gezeigt, lassen sich auch unter Benutzung von Gl. (13) aus gaschromatographischen Ergebnissen die einzelnen Konstanten bestimmen. Formt man Gl. (13) etwas um:

$$\log q_i \approx A_{St}\left(\frac{1}{\vartheta_{s_{St}}} - \frac{1}{\vartheta_{s_i}}\right) + (A_i - A_{St})\left(\frac{1}{\vartheta_A} - \frac{1}{\vartheta_{s_i}}\right) - \log \gamma_i/\gamma_{s_t}, \tag{13a}$$

so erhält man beim Auftragen der log q_i-Werte als Funktion von $\left(\frac{1}{\vartheta_A} - \frac{1}{\vartheta_s}\right)$ ein Diagramm, das in Abb. 5 wiedergegeben ist. Man erkennt, daß bei Variation von t_{s_i} (ϑ_{s_i}) (verschiedene Substanzen) für jede Arbeitstemperatur t_A (ϑ_A) Geraden entstehen, die sich schließlich in

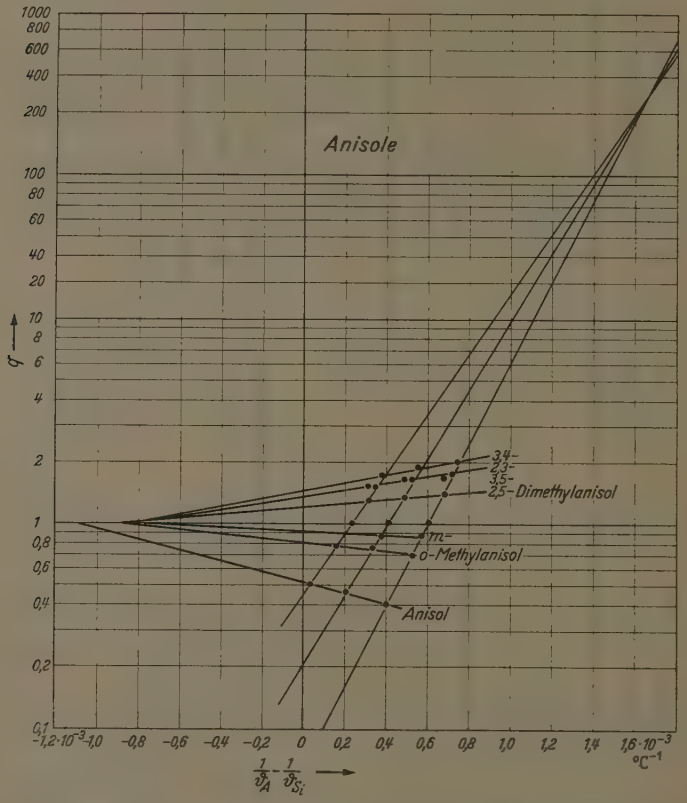


Abb. 5. Logarithmus der Retentionsverhältnisse q als Funktion von $\left(\frac{1}{\vartheta_A} - \frac{1}{\vartheta_{s_i}}\right)$ nach der Dampfdruckformel von Antoine. Säule A 1 m, Arbeitstemperaturen t_A = 110, 130 und 150° C

einem Punkte schneiden. Bei konstantem ϑ_{s_i} (gleiche Substanzen) resultieren bei Änderung der Arbeitstemperatur t_A (ϑ_A) Geraden, die in ihrer Neigung substanzabhängig sind. Diese Geraden konvergieren mit steigender Arbeitstemperatur. Dies deckt sich mit der Erfahrung, daß mit zunehmender Arbeitstemperatur der Trenneffekt abnimmt.

Aus dem Diagramm geht ferner hervor, daß bei Trennungen, die nach den Dampfdruckverhältnissen vor sich gehen, aus der Messung der q_i-Werte bei zwei Arbeitstemperaturen auf das Verhalten der Substanzen bei allen anderen Temperaturen geschlossen werden kann.

b) Ergebnisse

Die Phenole werden an der polaren stationären Phase (Säule A) im wesentlichen nach der Reihenfolge ihrer Siedepunkte (also nach der Größe des Dampfdruckes bei der Arbeitstemperatur von 150° C) aufgetrennt. Das 2,6-Xylenol, dessen OH-Gruppe durch die beiden benachbarten Methylgruppen stark abgeschirmt ist (relativ geringe Wechselwirkung mit der stationären Phase), tritt zu früh aus, während 2,4- sowie 2,3-Xylenol zu hohe Retentionszeiten zeigen. Offenbar liegt hier also ein Fall unterschiedlicher Beeinflussung vor.

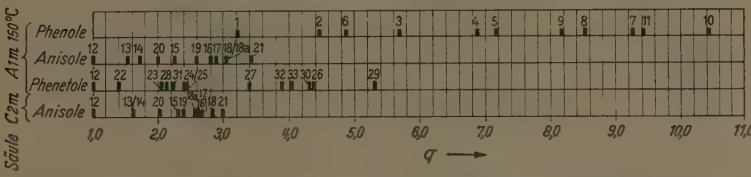


Abb. 6. Strichdiagramm der einzelnen Retentionsverhältnisse q, bezogen auf $q_{\text{Anisol}} = 1{,}0$. Bedeutung der Ziffern: *1* Phenol, *2* o-Kresol, *3* m- u. p-Kresol, *4* o-Äthylphenol, *5* 2,5-Xylenol, *6* 2,6-Xylenol, *7* m- u. p-Äthylphenol, *8* 2,3-Xylenol, *9* 2,4-Xylenol, *10* 3,4-Xylenol, *11* 3,5-Xylenol, *12* Anisol, *13* o-Methylanisol, *14* m- u. p-Methylanisol, *15* o-Äthylanisol, *16* m-Äthylanisol, *17* p-Äthylanisol, *18* 3,5- u. 2,3-Dimethylanisol, *19* 2,5 u. 2,3-Dimethylanisol, *20* 2,6 u. 2,3-Dimethylanisol, *21* 3,4 u. 2,3-Dimethylanisol, *22* Phenetol, *23* o-Methylphenetol, *24* m-Methylphenetol, *25* p-Methylphenetol, *26* 2,3-Dimethylphenetol, *27* 2,5-Dimethylphenetol, *28* 2,6-Dimethylphenetol, *29* 3,4-Dimethylphenetol, *30* 3,5-Dimethylphenetol, *31* o-Äthylphenetol, *32* m-Äthylphenetol, *33* p-Äthylphenetol

Nach der Methylierung verlieren diese besonderen Strukturverhältnisse ihren Einfluß, so daß nun auch diese Substanzen mit der gleichen stationären Phase (mit nur noch einer Ausnahme) nach der Größe des Dampfdruckes getrennt werden, was ebenfalls aus Abb. 1 (S. 16) zu ersehen ist.

Trennungen der Methyläther mit der schwachpolaren stationären Phase (Säule C) gehen bei den im Kern methylsubstituierten Verbindungen nach dem Molekulargewicht (o-, m- und p-Methylanisol haben den gleichen q-Wert), während die anderen Komponenten wieder geordnet nach der Größe des Dampfdruckes aus der Säule austreten (Abb. 3, S. 17). Das 2,6-Dimethylanisol scheint einen etwas zu geringen q-Wert zu haben.

Die Verlängerung der Kohlenstoffkette zur Äthylgruppe am Phenol-Sauerstoff verändert zum Teil erheblich die Reihenfolge des Austritts aus der Säule, wie aus Abb. 2 (S. 16) zu entnehmen ist. Beim 2,6-Dimethylphenetol macht sich die intramolekulare Abschirmung noch stärker bemerk-

Tabelle 5. *Zusammenstellung der Retentionsverhältnisse q, bezogen auf Anisol*

Substanz	Siedetemp. T_s in ° K	Säule A 1 m b. T_A [° K]			Säule C 2 m b. T_A [° K]	
		383	403	423	383	423
Anisol	426	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Phenol	454			3,20		
o- Kresol	464			4,46		
m-Kresol	476			5,69		
p- Kresol	476			5,69		
o- Äthylphenol	480,5			6,87		
m-Äthylphenol	490			9,25		
p- Äthylphenol	491			9,25		
2,3-Xylenol	486			8,51		
2,4-Xylenol	482			8,16		
2,5-Xylenol	482			7,16		
2,6-Xylenol	481			4,86		
3,4-Xylenol	495			10,42		
3,5-Xylenol	491			9,41		
o- Methylanisol	444	1,73	1,62	1,54	1,95	1,62
m-Methylanisol	450		1,84	1,73	1,95	1,62
p- Methylanisol	449		1,84	1,73	1,95	1,62
o- Äthylanisol	460			2,26		2,31
m-Äthylanisol	469,5			2,80	3,17	2,60
p- Äthylanisol	469,5			2,89		2,62
2,3-Dimethylanisol	472	4,35	3,52	3,03	3,67	2,82
2,4-Dimethylanisol	465					
2,5-Dimethylanisol	467	3,45	2,90	2,57	3,24	2,37
2,6-Dimethylanisol	455	2,52	2,16	2,00	2,48	2,02
3,4-Dimethylanisol	477	4,98	4,05	3,42	4,19	2,98
3,5-Dimethylanisol	466	4,19	3,51	3,03	3,52	2,56
Phenetol	443			1,39		
o- Methylphenetol	463			2,05		
m-Methylphenetol	462			2,39		
p- Methylphenetol	463			2,43		
o- Äthylphenetol	464			2,23		
m-Äthylphenetol				3,89		
p- Äthylphenetol	484			4,03		
2,3-Dimethylphenetol	468			4,35		
2,4-Dimethylphenetol	476					
2,5-Dimethylphenetol	476			3,38		
2,6-Dimethylphenetol	467,5			2,14		
3,4-Dimethylphenetol	488			5,30		
3,5-Dimethylphenetol	483			4,32		

bar. Ebenfalls weisen die vicinal substituierten Verbindungen, wie o-Methylphenetol und o-Äthylphenetol, so kleine Retentionszeiten auf, daß diese nicht mehr allein durch die Siedetemperaturen bzw. die Größe des Dampfdruckes zu erklären sind.

Tab. 5 gibt eine Zusammenstellung sämtlicher Retentionsverhältnisse. In Abb. 6 (S. 21) sind die Retentionsverhältnisse der einzelnen Substanzen in einer schematischen Darstellung wiedergegeben. Aus den Strichdiagrammen ist gut der Unterschied in den Retentionszeiten zwischen den Phenolen und den entsprechenden Äthern zu erkennen.

Es ist bekannt, daß der Trenneffekt zwischen 2 Substanzen abhängig ist von der Arbeitstemperatur des Gaschromatographen. Je weiter diese unter der Siedetemperatur liegt, desto mehr unterscheiden sich die Retentionszeiten, desto größer ist der Trenneffekt. Da jedoch die Halb- bzw. Zehntelwertsbreite der Banden stark mit sinkender Arbeitstemperatur anwachsen, ist der Verbesserung des Trenneffektes durch Einstellung einer möglichst niedrigen Temperatur eine Grenze gesetzt. Im einzelnen wird darauf bei den Arbeitsbedingungen für die quantitativen Analysen eingegangen.

c) Vergleich mit N-Aryl-Verbindungen

Bereits A. T. James[6] weist auf die Analogie zwischen den Retentionsvolumina der Aniline und denen der Phenole hin. Der im folgenden gegebene Vergleich bestätigt ausnahmslos die Deutung unserer Ergebnisse. Die auf das Retentionsvolumen von Anilin bezogenen Retentionsvolumina der Anilinderivate sind von James in Säulen mit folgenden 3 stationären Phasen gemessen worden: Paraffin, Lubrol MO (Polyäthylenoxydkondensat) und Benzyldiphenyl. In der ersten Säule werden die Substanzen im wesentlichen nach dem Molekulargewicht getrennt (entscheidend ist die Wechselwirkung zwischen Substanz und stationärer Phase auf Grund Van der Waal'scher Kräfte). Der Polyäther der zweiten stationären Phase erlaubt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen; das Benzyldiphenyl als stärker polare stationäre Phase hat besonders auf Strukturunterschiede Einfluß.

Das von uns als stationäre Phase in der Säule A verwendete n-Decylphthalat steht in seiner Wirkung auf die Phenole etwa zwischen dem Lubrol MO und dem Benzyldiphenyl. Ein Vergleich der Retentionsverhältnisse der Xylenole mit denen der entsprechenden Xylidine zeigt nur geringe Abweichungen, wie aus der Zusammenstellung in Tab. 6 (S. 24) hervorgeht. Die Verbindungen, die mit ihren Methylgruppen die OH- bzw. NH_2-Gruppe einschließen, besonders natürlich die 2,6-Isomeren haben in beiden Substanzgruppen die kleinste Retentionszeit.

Für Aniline und Phenole gilt gleichermaßen, daß schwachpolare stationäre Phasen bestimmte Substanzen auch nach der Größe der Molekulargewichte trennen.

Mit polaren stationären Phasen, die in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, haben z. B. tertiäre Amine ein kleineres Retentionsverhältnis als sekundäre oder primäre Amine. Diesem Verhalten entspricht das von Phenol und Anisol, denn ersteres tritt wegen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen 3,2mal langsamer aus der Säule A aus als Anisol.

In Säulen mit Paraffin als stationärer Phase ist auch bei den Aminen eine Auftrennung der o-, m- und p-Alkylisomeren nicht möglich. Selbst

Tabelle 6. *Vergleich des gaschromatographischen Verhaltens der Xylidine und Xylenole unter Verwendung verschiedener stationärer Phasen*

Substanz	Retentionsverhältnis* bezogen auf Anilin, stationäre Phase		Retentionsverhältnis bezogen auf Phenol, stationäre Phase n-Decylphthalat	Substanz
	Lubrol MO	Benzyldiphenyl		
2,6-Xylidin	2,5	3,22	1,52	2,6-Xylenol
2,4- „	2,6	3,36	2,55	2,4- „
2,5- „	2,7	3,4	2,24	2,5- „
3,4- „	3,27	3,80	3,26	3,4- „
2,3- „	3,34	4,0	2,66	2,3- „

* Nach A. T. James[6].

bei Verwendung der anderen beiden Phasen sind die Unterschiede gering. Erst wenn an der funktionellen Gruppe (Anilinstickstoff- oder Phenolsauerstoffatom) ebenfalls eine Alkylgruppe eingeführt wird, nimmt der Trenneffekt zwischen o-Isomeren einerseits und den m- und p-Isomeren andererseits durch die schnellere Wanderung des vicinal substituierten zu. Dieser Trenneffekt wächst mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette am Heteroatom.

Beispiele quantitativer Analysen

Das unterschiedliche Verhalten der Phenole, Anisole und Phenetole bei gaschromatographischen Untersuchungen unter Verwendung von stark- oder schwachpolaren stationären Phasen läßt quantitative Analysen verschiedener Mischungen dieser Substanzen zu. Je nach der Zusammensetzung des zu trennenden Gemisches müssen die stationäre Phase und die chemische Vorbehandlung (Methylierung oder Äthylierung) gewählt werden.

Wie Untersuchungen über die Ausbeute bei den Methylierungen des Phenols, der Kresole, Äthylphenole und Xylenole ergeben, ist die Umsetzung innerhalb geringer Grenzen reproduzierbar, so daß die durch die Verätherung auftretenden Konzentrationsverschiebungen rechnerisch erfaßt werden können.

Im folgenden werden die Arbeitsbedingungen für einzelne Beispiele diskutiert.

Zur Reinheitsprüfung von Phenol auf Beimengungen an Kresolen (oder auch Xylenolen) empfiehlt sich die Methylierung, wodurch der sehr gute, von den Mischungsverhältnissen praktisch unabhängige Trenneffekt zwischen Anisol und o-Methylanisol in Verbindung mit einer schwachpolaren stationären Phase ausgenützt wird. Das gleiche gilt für die Reinheitsprüfung der einzelnen Kresolisomeren auf Phenol oder Xylenole.

Eine quantitative Trennung der m- und p-Isomeren der Kresole oder Äthylphenole war in keinem Falle, auch nicht nach Verätherung, möglich; bei den Äthylphenolen läßt sich nach Äthylierung gegebenenfalls noch eine qualitative Abschätzung des Konzentrationsverhältnisses der beiden Isomeren aus den Chromatogrammen vornehmen. Die o-Isomeren können unter bestimmten Bedingungen von den m- und p-Verbindungen getrennt werden. Wie die in Tab. 5 (S. 22) zusammengestellten Werte zeigen, ist der Trenneffekt bei den Kresolisomeren am günstigsten, die methylierten Isomere sind schwieriger zu trennen, bei den Isomeren der Kresyläthyläther ist die Trennung wieder leichter zu verwirklichen.

Kresolisomere lassen sich deshalb am besten ohne Vorbehandlung mit einer starkpolaren Phase trennen. Bei den Äthylphenolen ist die Änderung des Trenneffektes je nach der chemischen Vorbehandlung qualitativ die gleiche. Nach einer Äthylierung erreicht man jedoch in Verbindung mit einer starkpolaren Phase die besten Ergebnisse.

Für eine Analyse von Phenol, o-Kresol und m- + p-Kresol muß eine starkpolare stationäre Phase herangezogen werden. Auch dann ist die Genauigkeit der Analyse abhängig von der Zusammensetzung des Gemisches.

Demgegenüber ist eine „Gruppenanalyse" auf Phenole, Kresole und Xylenole praktisch für alle Mischungsverhältnisse nach Methylierung unter Verwendung einer schwachpolaren stationären Phase möglich. Durch die Methylierung tritt das 2,6-Xylenol erst nach den Kresolisomeren aus und stört deren Gehaltsbestimmung nicht.

Die quantitative Analyse auf die einzelnen Xylenolisomeren ist nur für besondere Mischungen möglich. Für eine Analyse von 2,6- und 2,5-Xylenol wird man selbstverständlich den guten Trenneffekt an einer starkpolaren stationären Phase ausnutzen. Für andere Mischungen ist es fast gleichgültig, ob mit den Xylenolen selbst oder den entsprechenden Methyläthern gearbeitet wird. In jedem Falle muß jedoch eine starkpolare stationäre Phase verwendet werden.

Abschließend sei auf die sehr gute Trennmöglichkeit von Anisol, Phenetol und Phenol hingewiesen, die in einer Säule mit starkpolarer stationärer Phase erreicht werden kann.

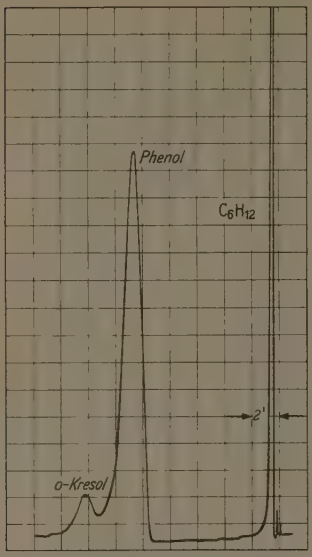


Abb. 7. Reinheitsprüfung von Phenol auf Gehalt an o-Kresol, ohne chemische Vorbehandlung.
Säule A 1 m, Arbeitstemperatur $t_A = 130°C$

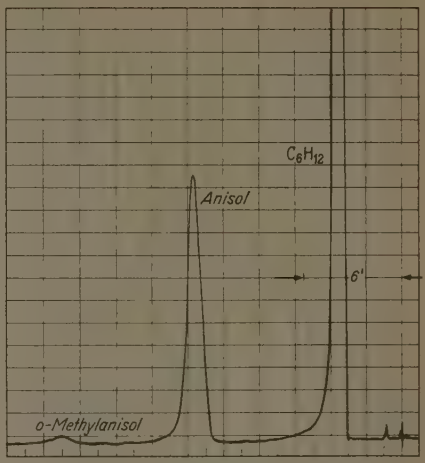


Abb. 8. Reinheitsprüfung von Phenol auf Gehalt an o-Kresol, nach Methylierung.
Säule C 2 m. Arbeitstemperatur $t_A = 118°$ C

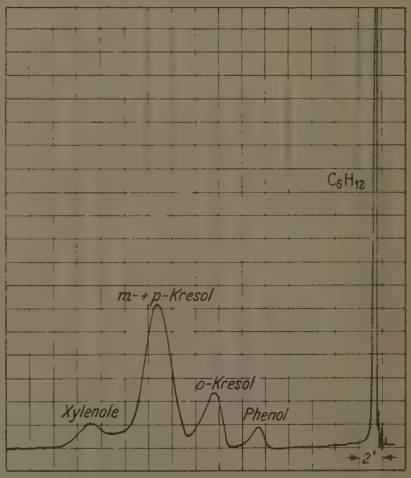


Abb. 9. Analyse eines Gemisches aus Phenol, o-Kresol, m- und p-Kresol und Xylenolen, ohne chemische Vorbehandlung. Säule A 1 m, Arbeitstemperatur $t_A = 130°C$

Die Abb. 7—10 geben einige Chromatogramme bestimmter Substanzgemische als Beispiele wieder. Aus einem Vergleich zwischen den Abb. 7 und 8 ist die Verbesserung des Trenneffektes zwischen Phenol und o-Kresol durch die Methylierung gut zu erkennen. Das in Abb. 9 wiedergegebene Chromatogramm einer Auftrennung in Phenol, o-Kresol, m- und p-Kresol und Xylenole zeigt, daß die Genauigkeit solcher Analysen vom Konzentrationsverhältnis der Komponenten nicht unabhängig ist. Demgegenüber ist eine Gruppenanalyse auf Phenol, Kresole und Xylenole nach vorausgehender Methylierung, wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, infolge des besseren Trenneffektes wesentlich genauer durchführbar.

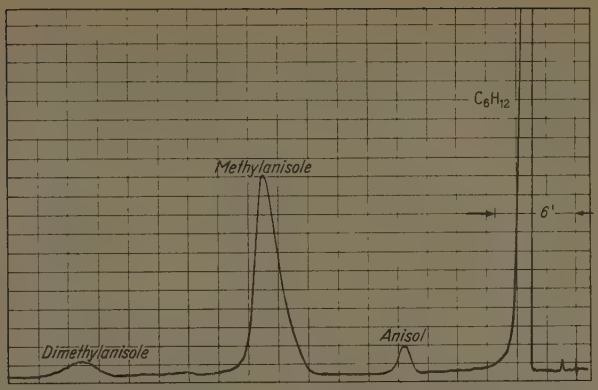


Abb. 10. Gruppenanalyse auf Phenol, Kresole und Xylenole nach Methylierung. Säule C 2 m, Arbeitstemperatur t_A = 118° C

Tabelle 7. *Zusammenstellung von Analysenergebnissen*

Nr.	Substanz	Einzelergebnisse in Prozenten			Mittelwert in Prozenten	Einwaage in Prozenten	Säule	Arbeitstemp. T_A [°K]
1	Anisol	85,5	86,2	84,8	85,5	84,8	C 2 m	383
	o-Methylanisol . .	14,5	13,8	15,2	14,5	15,2		
2	Anisol	84,1	83,0	—	83,6	84,8	A 1 m	383
	o-Methylanisol . .	15,9	17,0	—	16,5	15,2		
	techn. Mischungen, vor und nach Methylierung							
3	Phenol	4,3		4,8				
	Kresole	86,1*		80,0				
	2,6-Xylenol	—		3,3				
	2,5-Xylenol	9,9		11,7				
	techn. Mischungen nach Methylierung							
		Einzelergebnisse in Prozenten				Mittelwert in Prozenten		
4	Phenol	3,5	3,2	4,1		3,6		
	Kresole	78,8	80,0	80,4		79,7		
	2,6-Xylenol	3,1	3,5	2,9		3,2		
	2,5-Xylenol	13,2	13,5	12,5		13,1		
5	Phenol	4,7	4,7	—	4,9	4,8		
	Kresole	79,0	81,5	79,2	80,1	80,0		
	2,6-Xylenol	4,3	3,1	2,3	3,6	3,3		
	2,5-Xylenol	12,0	10,8	12,5	11,4	11,7		
6	Phenol	0,95	0,82	0,7		0,8		
	Kresole	15,4	13,7	13,5		14,2		
	Xylenole	83,8	85,5	85,7		85,0		
7	Phenol	95,0	96,0			95,5		
	Kresole	5,1	4,1			4,6		

* Enthält 2,6-Xylenol

Tabelle 8. *Übersicht über die Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Analysen bei technischen Phenolgemischen nach Methylierung*

Nr.	Phenol Gehalt in Prozenten	δ	δ^2	Kresole Gehalt in Prozenten	δ	δ^2	2,5-Xylenol Gehalt in Prozenten	δ	δ^2
1	31,5	0,7	0,49	53,4	0,1	0,01	14,1	1,5	2,25
2	31,2	0,4	0,16	53,3	0,2	0,04	15,5	0,1	0,01
3	30,0	0,8	0,64	53,8	0,3	0,09	16,2	0,6	0,36
4	31,1	0,3	0,09	52,1	1,4	1,96	16,8	1,2	1,44
5	31,3	0,5	0,25	53,1	0,4	0,16	15,6	0,0	0,0
6	30,6	0,2	0,04	53,4	0,1	0,01	16,0	0,4	0,16
7	31,2	0,4	0,16	53,5	0,0	0,0	15,3	0,3	0,09
8	30,5	0,3	0,09	54,0	0,5	0,25	15,5	0,1	0,01
9	30,4	0,4	0,16	54,4	0,9	0,81	15,2	0,4	0,16
10	30,0	0,8	0,64	53,9	0,4	0,16	16,1	0,5	0,25
11	30,6	0,2	0,04	53,7	0,2	0,04	15,7	0,1	0,01
Mittel	30,8			53,5			15,6		
Standardabweichung	$s = 0{,}53\%$			$s = 0{,}59\%$			$s = 0{,}69\%$		

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma\,\delta^2}{(n-1)}} \qquad (n \text{ Anzahl der Messungen})$$

Die Ergebnisse quantitativer Analysen an einigen Mischungen sind in Tab. 7 (S. 27) zusammengestellt. Tab. 8 zeigt die Reproduzierbarkeit des Verfahrens an einer methylierten Mischung aus Phenol, Kresolen und 2,5-Xylenol bei 11maliger Wiederholung.

Arbeitsvorschrift zur Verätherung*

Die Verätherung des Phenols, der Kresole und der Xylenole wurde in folgender Weise vorgenommen: 1,0 g des entsprechenden Phenols wurde in 5,5 ml 2n Natronlauge gelöst, unter Rühren mit 1,5 g Dimethylsulfat versetzt und 25 min geschüttelt. Nach weiterer Zugabe von 1 ml 2n Natronlauge wurde zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfates 25—30 min auf dem Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler gekocht. Nach dem Absetzen der beiden Schichten wurde der Methyläther abgetrennt, mit 2 ml 0,1n Natronlauge und zweimal mit 5 ml Wasser gewaschen. Waschlauge und Waschwasser wurden vereinigt und — ebenso wie die wäßrige Phase — zweimal mit 5 ml Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte wurden zur Hauptmenge des Methyläthers zugegeben, das Ganze mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich der Äther abgedampft.

Untersuchungen über die Ausbeute bei der Methylierung der obengenannten Verbindungen ergeben für das Phenol eine Ausbeute von etwa $90 \pm 1{,}5\%$ und für die Kresole von $88.5 \pm 1\%$. Bei den Xylenolen treten für die einzelnen Isomeren etwas größere Schwankungen der Ausbeute auf, der Mittelwert liegt bei etwa $85 \pm 3\%$.

Bei der quantitativen gaschromatographischen Analyse von Phenolgemischen nach vorausgegangener Methylierung wird daher bei Mischungen

* Diese Untersuchungen wurden von Herrn Dipl.-Ing. F. Zöhrer durchgeführt; wir möchten ihm auch an dieser Stelle unseren Dank ausdrücken

mit höherem Gehalt an Xylenolen die Konzentration an diesen Substanzen im Ausgangsmaterial zu niedrig gefunden. Eine Korrektur mit den oben angegebenen Ausbeuten bzw. deren Verhältnis kann deshalb erforderlich werden.

Zusammenfassung

Es werden gaschromatographische qualitative und quantitative Analysenmethoden technischer Phenolgemische beschrieben, die Reinheitsprüfungen, Gruppenanalysen und Isomerenbestimmungen zulassen. Bei bestimmten Mischungen erweist sich die Methylierung vor der gaschromatographischen Trennung als sehr nützlich, da dadurch zum Teil höhere Trenneffekte erzielt werden können. Durch die Methylierung wird der polare Charakter der Phenole herabgesetzt. Dies äußert sich in einer Erniedrigung der Siedetemperatur und in der geringeren Wechselwirkung mit der polaren stationären Phase.

Das gaschromatographische Verhalten der einzelnen Komponenten bei verschiedenen Arbeitstemperaturen und mit verschiedenen stationären Phasen wurde unter Berücksichtigung der intermolekularen Kräfte diskutiert. Dabei ergab sich bei der kritischen Betrachtung der Retentionsverhältnisse, daß bei stark polaren stationären Phasen die Reihenfolge des Austritts der einzelnen Phenole und Anisole aus der Säule durch den Dampfdruck bestimmt wird. Somit sind die Retentionsverhältnisse für „chemisch ähnliche" Verbindungen nach den bekannten Dampfdruckformeln von Clausius-Clapeyron oder — mit besserer Näherung — von Antoine innerhalb befriedigender Grenzen berechenbar.

Literatur

[1] Bergmann, G., u. F. Zoehrer: Angew. Chem. (im Druck); vorgetragen a. d. GDCh-Hauptversammlung. Berlin 1957. — [2] Blackburn, W. H., L. Barker u. Mitarb: The Gas Council, Research Communications GC 17 (1954) und GC 24 (1955). — [3] Consden, R., A. H. Gordon and A. J. P. Martin: Biochemic. J. **38**, 224 (1944); vgl. auch diese Z. **132**, 430 (1951). — [4] Desty, D. H., and C. L. A. Harbourn: Vapour Phase Chromatography. Butterworths Sci. Publ. London 1957. — [5] Herington, E. F. G.: Vapour Phase Chromatography, S. 5. Butterworths Sci. Publ. London 1957. — [6] James, A. T.: Analyt. Chemistry **28**, 1565 (1956); vgl. diese Z. **157**, 436 (1957). — [7] James, A. T., and A. J. P. Martin: Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954). — [8] Pearson, R. M.: Analyst **80**, 656 (1955); vgl. diese Z. **152**, 383 (1956).

Dr. G. Bergmann u. Dr. D. Jentzsch, Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186, Bau 1

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

Ein Verfahren zur Korrektur der inversen Matrix bei chemischen Analysen mit dem Massenspektrometer

Von

NELLY CALDERÓN L. und H. EHRHARDT

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1958)

Bei Routineanalysen mit dem Massenspektrometer ergibt sich wegen der langsamen zeitlichen Änderungen der Betriebsdaten bzw. der Verschmutzung der Ionenquelle die Notwendigkeit, in gewissen Zeitabständen die Eichung des Spektrometers zu überprüfen und gegebenenfalls neue Eichdaten für die Errechnung der Analysenergebnisse zu verwenden. Dadurch wird die Ausrechnung einer etwas abgeänderten inversen Matrix nötig, was bisher nur mit Hilfe großer Rechenautomaten möglich gewesen ist. Die Inanspruchnahme einer solchen Maschine erfordert neben zusätzlichen Kosten besonders Wartezeiten, die manchmal störend empfunden werden. Im folgenden soll ein gut konvergierendes Näherungsverfahren zur Korrektur der inversen Matrix beschrieben werden, das einfach und in wenigen Stunden mit einer kleinen Rechenmaschine ausführbar ist. Auch soll gezeigt werden, daß Matrizen mit großem Rang früher zu Fehlern Anlaß geben als solche mit kleinem Rang.

Im Analysengemisch mögen sich n Substanzen mit den Partialdrucken $p_1, p_2, \ldots, p_n$ befinden. Zur Analyse werden n Massenlinien $m_1, m_2, \ldots, m_n$ verwendet, auf denen man die Ionenströme $I_{m_1}, I_{m_2}, \ldots, I_{m_n}$ mißt. Weil jede Substanz zum Ionenstrom I_{m_i} auf der Masse m_i etwas beitragen kann, gilt die Gleichung

$$I_{m_i} = I_{m_i,1} + I_{m_i,2} + \ldots + I_{m_i,n}, \qquad i = 1, 2 \ldots, n \tag{1}$$

wobei $I_{m_i,k}$ der Stromanteil von der k-ten Substanz auf der Masse m_i ist. Sei weiter der Ionenstrom auf der Bezugsmasse (base peak) der k-ten Substanz I_{bk}, so läßt sich Gl. (1) umschreiben zu

$$I_{m_i} = \frac{I_{m_i,1}}{I_{b1}} \cdot \frac{I_{b1}}{p_1} \cdot p_1 + \ldots + \frac{I_{m_i,n}}{I_{bn}} \cdot \frac{I_{bn}}{p_n} \cdot p_n, \quad i = 1, 2, \ldots, n \tag{2}$$

Unter Einführung der Bruchstückhäufigkeiten (cracking-patterns) der k-ten Substanz auf der Masse m_i

$$\frac{I_{m_i,k}}{I_{bk}} = a_{ik} \tag{3}$$

und der Empfindlichkeit des Spektrometers für die k-te Substanz

$$\frac{I_{bk}}{p_k} = \varepsilon_k \tag{4}$$

kann man für die Gl. (2) auch kürzer schreiben

$$\begin{aligned} I_{m_1} &= a_{11}\,\varepsilon_1\,p_1 + a_{12}\,\varepsilon_2\,p_2 + \ldots + a_{1n}\,\varepsilon_n\,p_n \\ I_{m_2} &= a_{21}\,\varepsilon_1\,p_1 + a_{22}\,\varepsilon_2\,p_2 + \ldots + a_{2n}\,\varepsilon_n\,p_n \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ I_{m_n} &= a_{n_1}\,\varepsilon_1\,p_1 + a_{n_2}\,\varepsilon_2\,p_2 + \ldots + a_{nn}\,\varepsilon_n\,p_n \end{aligned} \tag{5}$$

oder mit Hilfe der Matrizenschreibweise

$$\begin{pmatrix} I_{m_1} \\ I_{m_2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ I_{m_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11},\ a_{12},\ \ldots,\ a_{1n} \\ a_{21},\ a_{22},\ \ldots,\ a_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_{n1},\ a_{n2},\ \ldots,\ a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1\,p_1 \\ \varepsilon_2\,p_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \varepsilon_n\,p_n \end{pmatrix} \tag{6}$$

was gleichbedeutend mit

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{A}\mathfrak{p}_\varepsilon \tag{7}$$

ist.

$\mathfrak{J}$ ist der in Gl. (6) links stehende Stromvektor, $\mathfrak{A}$ die Matrix der Bruchstückhäufigkeiten, $\mathfrak{p}_\varepsilon$ der mit den Empfindlichkeiten komponentenweise multiplizierte Druckvektor. $\mathfrak{J}$ wird gemessen, $\mathfrak{A}$ ist eine Eichgröße, die in größeren Zeitabständen kontrolliert wird, weil sich die a_{ik} im allgemeinen wenig ändern. Die Empfindlichkeiten werden öfter neu gemessen und sollen im folgenden als fehlerfrei zur Zeit der Analyse bekannt sein. Die Partialdrucke p_1, p_2, ..., p_n sind die durch die Analyse zu ermittelnden Größen, also

$$\mathfrak{p}_\varepsilon = \mathfrak{A}^{-1}\mathfrak{J} \tag{8}$$

wobei $\mathfrak{A}^{-1}$ die inverse Matrix zu $\mathfrak{A}$ ist. $\mathfrak{A}^{-1}$ kann im allgemeinen im Laboratorium nicht errechnet werden, weil die vorhandenen Rechenmaschinen dazu nicht ausreichen. Man wird also die Matrix $\mathfrak{A}$ an ein mathematisches Institut geben, wo man über eine genügend große Rechenanlage verfügt, und die Invertierung dort vornehmen lassen.

Die Matrizen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{A}^{-1}$ ändern sich mit der elektrischen und mechanischen Justierung oder dem Verschmutzungsgrad der Ionenquelle, so daß zu einem späteren Zeitpunkt $(\mathfrak{A} + \Delta\,\mathfrak{A})$ bzw. $(\mathfrak{A} + \Delta\,\mathfrak{A})^{-1}$ gilt. Gl. (8) ändert sich somit zu

$$\mathfrak{p}\varepsilon = (\mathfrak{A} + \Delta\,\mathfrak{A})^{-1}\,(\mathfrak{J} + \Delta\,\mathfrak{J}). \tag{9}$$

Die Gleichung besagt, daß man etwas abgeänderte Ionenströme $(\mathfrak{J} + \Delta \mathfrak{J})$ auf den zu messenden Massenlinien erhält, wenn sich die Bruchstückhäufigkeiten (a_{ik}) um (Δa_{ik}) im Laufe der Zeit geändert haben und man zur Prüfung der Eichung dasselbe Analysengemisch $\mathfrak{p}_e$ (im folgenden einfach $\mathfrak{p}$ genannt) verwendet wie früher.

Die Annahme, daß $(\mathfrak{A} + \Delta \mathfrak{A})^{-1}$ nicht sehr verschieden von $\mathfrak{A}^{-1}$ ist, wenn nur die Komponenten der durch Messung bekannten Matrix $\Delta \mathfrak{A}$ klein sind, führt zu dem Ansatz

$$(\mathfrak{A} + \Delta \mathfrak{A})^{-1} = \mathfrak{A}^{-1} - \mathfrak{C}_1. \tag{10}$$

Durch Multiplikation dieser Gleichung mit $(\mathfrak{A} + \Delta \mathfrak{A})$ folgt

$$\mathfrak{C}_1 \cdot \mathfrak{A} + \mathfrak{C}_1 \cdot \Delta \mathfrak{A} = \mathfrak{A}^{-1} \cdot \Delta \mathfrak{A}. \tag{11}$$

Vernachlässigt man hier $\mathfrak{C}_1 \Delta \mathfrak{A}$ als eine von zweiter Ordnung kleine Größe, so ergibt sich für $\mathfrak{C}_1$:

$$\mathfrak{C}_1 = \mathfrak{A}^{-1} \cdot \Delta \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}^{-1} \tag{12}$$

womit die erste Näherung bekannt ist. Die zweite Näherung folgt ebenso aus dem Ansatz

$$(\mathfrak{A} + \Delta \mathfrak{A})^{-1} = \mathfrak{A}^{-1} - \mathfrak{A}^{-1} \cdot \Delta \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}^{-1} + \mathfrak{C}_2 \tag{13}$$

woraus

$$\mathfrak{C}_2 = \mathfrak{A}^{-1} \cdot \Delta \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}^{-1} \cdot \Delta \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}^{-1} \tag{14}$$

folgt. Durch fortlaufende Anwendung dieses Verfahrens gelangt man zur Reihendarstellung

$$(\mathfrak{A} + \Delta \mathfrak{A})^{-1} = \mathfrak{A}^{-1} + \mathfrak{A}^{-1} \sum_{j=1}^{\infty}{}' (-1)^j (\Delta \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}^{-1})^j. \tag{15}$$

Für die Anwendung dieser Reihenentwicklung in der Massenspektrometrie sind drei Punkte von besonderer Wichtigkeit:

1. Rechenzeit. Wegen der notwendigerweise aufzubringenden Rechenzeit kommt für die Praxis nur die erste Näherung in Betracht, also

$$(\mathfrak{A} + \Delta \mathfrak{A})^{-1} = \mathfrak{A}^{-1} - \mathfrak{A}^{-1} \cdot \Delta \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}^{-1} \tag{16}$$

weil jede weitere Näherung einen untragbaren Zeitaufwand bedeuten würde. Gl. (16) ist bis $n = 19$ von zwei Laboranten mit Hilfe einer kleinen elektrischen Rechenmaschine (Facit) innerhalb der in Tab. 1 aufgeführten Zeiten ausgerechnet worden.

Tabelle 1

n	5	10	15	19
Zeit	1,7	6	15	32 Std

Diese Zeiten sind als Maximalzeiten aufzufassen, weil in der Matrix $\Delta \mathfrak{A}$ fast alle Elemente ungleich Null waren, was bei der praktischen Anwendung nicht der Fall sein wird bzw. nicht sein sollte, so daß in halb so

großen oder noch kürzeren Zeiten die Näherung der Gl. (16) ausgerechnet werden kann.

2. Zulässige Änderungen der Elemente der Matrix $\mathfrak{A}$. Eine grobe Abschätzung für die zulässigen Änderungen der Elemente der Matrix $\mathfrak{A}$, so daß sich nur vernachlässigbare Fehler im Analysenergebnis zeigen, ergibt sich leicht aus Gl. (15). Setzt man die Elemente der Matrix $\mathfrak{A}$ alle gleich groß und bezeichnet sie mit a_{ik}, die der Matrix $\Delta\,\mathfrak{A}$ mit $\Delta\,a_{ik}$, so erhält man für die Elemente der Matrix $\mathfrak{A}^{-1}$, die mit a_{ik}^{*} bezeichnet werden, wegen $a_{ik}^{*} = \frac{A_{ik}}{D}$

$$\frac{A_{ik}}{D} = \frac{(n-1)!\,a_{ik}^{n-1}}{n!\,a_{ik}^{n}} = \frac{1}{n a_{ik}} = a_{ik}^{*} \,. \tag{17}$$

Hierbei ist A_{ik} die Unterdeterminante zu a_{ik} und D die Determinante zur Matrix $\mathfrak{A}$. Mit Gl. (17) ergibt sich für ein Element der Matrix $\Delta\,\mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}^{-1}$

$$\left|(\Delta\,\mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}^{-1})_{ik}\right| = \left|\Delta\,a_{ik}\cdot\frac{1}{n\,a_{ik}}\cdot n\right| = \left|\frac{\Delta a_{ik}}{a_{ik}}\right| = r \tag{18}$$

und im allgemeinen durch fortlaufende Anwendung der Matrizenmultiplikation

$$\left|(\Delta\,\mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}^{-1})_{ik}^{j}\right| = r^{j}\,n^{j-1} \,. \tag{19}$$

Hiermit folgt

$$\left|\{\Sigma_j\left|(\Delta\,\mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}^{-1})^{j}\right|(-1)^{j}\}_{ik}\right| = \left|-r+r^2\,n-r^3\,n^2+-\ldots\right| = \frac{r}{1+r\,n} \tag{20}$$

Unter den gemachten Voraussetzungen erhält man für die mittlere relative Abweichung R eines Elementes der invertierten Matrix $\mathfrak{A}^{-1}$ von der Matrix $(\mathfrak{A}+\Delta\,\mathfrak{A})^{-1}$

$$R = \left|\frac{\{\mathfrak{A}^{-1} - (\mathfrak{A}+\Delta\,\mathfrak{A})^{-1}\}_{ik}}{\{\mathfrak{A}^{-1}\}_{ik}}\right| = \frac{\left|\{\mathfrak{A}^{-1}\,\Sigma_j\left|(\Delta\mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}^{-1})^{j}\right|(-1)^{j}\}_{ik}\right|}{\left|\{\mathfrak{A}^{-1}\}_{ik}\right|} = \frac{r\,n}{1+r\,n} \tag{21}$$

Weil im Interesse guter Analysenergebnisse $R \ll 1$ sein muß, ist angenähert

$$R \approx r\,n \,. \tag{22}$$

Die Gl. (22) macht die wichtige Aussage, daß die invertierte Matrix $\mathfrak{A}^{-1}$ um so früher, d. h. bei um so kleinerer prozentualer Änderung r der Bruchstückhäufigkeiten, unbrauchbar wird, je größer ihre Zeilenzahl n ist.

R hängt aber nun eng mit der Analysenungenauigkeit zusammen. Darunter ist $\Delta\,p_k/p_k$ bzw. $\Delta\,p_{k'}/p_k$ zu verstehen, wobei p_k, $\Delta\,p_k$ bzw.

$\Delta p_k'$ die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{p}, \Delta\mathfrak{p}$ bzw. $\Delta\mathfrak{p}'$ sind, die durch die Gl. (9) und

$$\mathfrak{p} + \Delta\mathfrak{p} = \mathfrak{A}^{-1}(\mathfrak{F} + \Delta\mathfrak{F}) \tag{23}$$

$$\mathfrak{p} + \Delta\mathfrak{p}' = (\mathfrak{A}^{-1} - \mathfrak{A}^{-1}\cdot\Delta\mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}^{-1})(\mathfrak{F} + \Delta\mathfrak{F}) \tag{24}$$

definiert sind. Gl. (23) entsteht aus Gl. (9), wenn man statt $(\mathfrak{A} + \Delta\mathfrak{A})^{-1}$ die alte und folglich etwas falsche Matrix $\mathfrak{A}^{-1}$ einsetzt, was sich in einer Druckverfälschung $\Delta\mathfrak{p}$ bemerkbar machen muß. Analog resultiert $\Delta\mathfrak{p}'$ infolge der Anwendung der Näherungsmatrix Gl. (16). Setzt man zur Abschätzung der Quotienten $\Delta p_k/p_k$ alle $I_{m_i} = I$, so ist

$$\frac{\Delta p_k}{p_k} = \frac{\Sigma_i |\Delta a_{ik}^*|}{\Sigma_i |a_{ik}^*|} = \frac{\Sigma_i |a_{ik}^*|\cdot r_{ik}^*}{\Sigma_i |a_{ik}^*|}, \tag{25}$$

wobei

$$a_{ik}^* = \{\mathfrak{A}^{-1}\}_{ik};\ \Delta a_{ik}^* = \{\mathfrak{A}^{-1} - (\mathfrak{A} + \Delta\mathfrak{A})^{-1}\}_{ik};\ \left|\frac{\Delta a_{ik}^*}{a_{ik}^*}\right| = r_{ik}^*$$

zur Abkürzung gesetzt worden ist. Addiert und subtrahiert man zum Zähler der Gl. (25) den Ausdruck $R\,\Sigma_i\,|\,a_{ik}^*\,|$, so folgt

$$\frac{\Delta p_k}{p_k} = R + \frac{\Sigma_i |a_{ik}^*|\,(r_{ik}^* - R)}{\Sigma_i |a_{ik}^*|}. \tag{26}$$

R ist der Mittelwert über alle r_{ik}^*, wie aus

$$R = \frac{1}{n^2}\sum_{i,k}\left|\frac{\{\mathfrak{A}^{-1} - (\mathfrak{A} + \Delta\mathfrak{A})^{-1}\}_{ik}}{\{\mathfrak{A}^{-1}\}_{ik}}\right| = \frac{1}{n^2}\sum_{i,k}\left|\frac{\Delta a_{ik}^*}{a_{ik}^*}\right| = \frac{1}{n^2}\sum_{i,k} r_{ik}^* \tag{27}$$

ersichtlich ist und stimmt definitionsgemäß mit dem R der Gl. (21) überein. Gl. (26) besagt, daß $\Delta p_k/p_k$ (bis auf Streuglieder, die von der Streuung der r_{ik}^* um ihren Mittelwert R abhängen) dieselbe Abhängigkeit wie R zeigt, also

$$\left|\frac{\Delta p_k}{p_k}\right| \approx r\,n\,. \tag{28}$$

3. Güte der Näherung. Schätzt man die Güte der Näherung Gl. (16) gegen die exakte Invertierung der Matrix $(\mathfrak{A} + \Delta\mathfrak{A})$ ab, so erhält man für den mittleren relativen Fehler R' eines Elementes der Matrix $\mathfrak{A}^{-1} - \mathfrak{A}^{-1}\Delta\mathfrak{A}\,\mathfrak{A}^{-1}$ den Ausdruck

$$R' = \left|\frac{\{\mathfrak{A}^{-1}\Sigma_j(-1)^j(\Delta\mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}^{-1})^j - \mathfrak{A}^{-1}\Delta\mathfrak{A}\,\mathfrak{A}^{-1}\}_{ik}}{\{\mathfrak{A}^{-1}\}_{ik}}\right| = \frac{(r\,n)^2}{1 + r\,n} \tag{29}$$

oder

$$R' \approx (r\,n)^2\,. \tag{30}$$

Entsprechend der Ableitung, die zu Gl. (28) geführt hat, erhält man

$$\left|\frac{\Delta p_k'}{p_k}\right| \approx R' \approx (r\,n)^2\,. \tag{31}$$

Die Gl. (22), (28), (30) und (31) können aber nur als qualitative Formeln gelten, weil alle Vorzeichen in den vorkommenden Matrizen positiv angenommen werden. In Wirklichkeit kommen in $\mathfrak{A}^{-1}$ und $\Delta\,\mathfrak{A}$ etwa gleich viel positive wie negative Vorzeichen vor. Die Gleichungen

$$R \approx r \cdot \frac{n}{2} \approx \left| \frac{\Delta p_k}{p_k} \right| \tag{32}$$

und

$$R' \approx \left(r \cdot \frac{n}{2} \right)^2 \approx \left| \frac{\Delta p_k'}{p_k} \right| \tag{33}$$

stimmen mit praktischen Beispielen gut überein. Es ist ein 5- und ein 19-Komponenten-Analysengemisch aus Kohlenwasserstoffen ausgewertet worden. (Siehe Tab. 2.)

Tabelle 2

	5 stellige Matrix		19 stellige Matrix	
	Exper.	Theor.	Exper.	Theor.
$\frac{\Delta p_k}{p_k}$	6,6 %	6,2 %	22,4 %	8,6 %
$\frac{\Delta p_k'}{p_k}$	0,58 %	0,36 %	5,5 %	0,73 %
$V_{\Delta p/p}$	14,4	17,2	4,1	11,8
R	5,1 %	6,2 %	9,4 %	8,6 %
R'	0,35 %	0,36 %	0,80 %	0,73 %
V_R	14,6	17,2	11,7	11,8
r	2,5 %	2,5 %	0,90 %	0,90 %

$V_{\Delta p/p}$ ist der infolge der Anwendung des Näherungsverfahrens erzielte Verbesserungsfaktor $V_{\Delta p/p} = \frac{\Delta p_k/p_k}{\Delta p_k'/p_k}$. Analog ist $V_R = R/R'$. r ist das arithmetische Mittel über die Absolutbeträge der relativen Fehler aller Elemente, deren Änderungen mit dem Massenspektrometer gemessen werden können, d. h. Elemente, die Null oder sehr klein sind, zählen nicht. Bei den $\Delta\, p_k/p_k$ und $\Delta\, p_k'/p_k$ machen sich natürlich stark die Streuglieder [vgl. Gl. (26)] bemerkbar, weil infolge der großen gewählten r die r_{ik}^* teilweise sehr große Werte angenommen haben (bis zu 250 %).

Die Abb. 1 und 2 (S. 36) stellen R und R' bzw. $\Delta\, p_k/p_k$ und $\Delta\, p_k'/p_k$ dar und sollen zum schnellen Auffinden der zu erwartenden Analysenungenauigkeiten dienen.

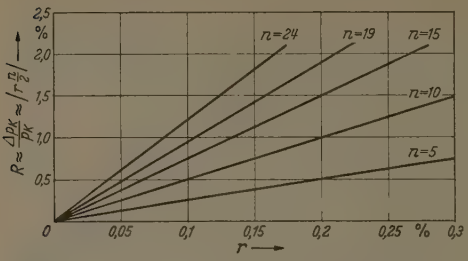


Abb. 1. Unkorrigierte Matrix: Analysenfehler $\Delta p_k/p_k$ in Abhängigkeit von den Fehlern r der Bruchstückhäufigkeiten. Bereits bei kleinen Fehlern der Bruchstückhäufigkeiten werden die Analysenfehler $\Delta p_k/p_k$ groß

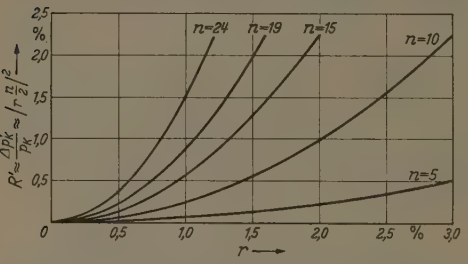


Abb. 2. Korrigierte Matrix; Analysenfehler $\Delta p_k'/p_k$ in Abhängigkeit von den Fehlern r der Bruchstückhäufigkeiten. Um zu etwa gleichen Analysenfehlern wie in Abb. 1 zu gelangen, kann man 10 mal größere Fehler in r zulassen (vgl. Abszissenmaßstab von Abb. 1 und Abb. 2)

Aus Abb. 1 ist zu erkennen, daß eine Matrix $\mathfrak{A}$, deren Elemente sich im Laufe der Zeit nur um kleine Beträge im Mittel geändert haben, bereits beträchtliche Änderungen der Elemente der Matrix $\mathfrak{A}^{-1}$ und damit ähnlich große Fehler im Analysenergebnis zur Folge haben kann. Abb. 2 zeigt, daß diese Fehler durch das oben beschriebene Korrekturverfahren um einen Faktor $V \approx \frac{2}{rn}$ kleiner gemacht werden können. In der praktischen Anwendung wird man möglichst frühzeitig korrigieren, wodurch man stets eine gute inverse Matrix zur Verfügung hat, die Korrekturarbeit klein (die Matrix $\Delta\,\mathfrak{A}$ enthält sehr viele Nullen) und der Verbesserungsfaktor groß wird (der Wert für r ist noch klein).

Wir danken dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein/Westfalen für finanzielle Unterstützung.

H. Ehrhardt und N. Calderón L.,
Physikalisches Institut der Universität Bonn, Nußallee 6

Aus dem Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
(N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij)

Analyse von cyclopentadienhaltigen Produkten mit besonderer Berücksichtigung der Gaschromatographie

Von
E. A. M. F. Dahmen und J. D. van der Laarse

Mit 19 Textabbildungen

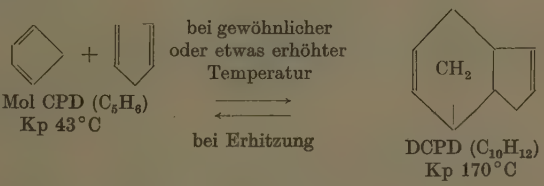
(Eingegangen am 31. März 1958)

Einleitung

Cyclopentadien ist ein wichtiger Grundstoff für die Herstellung von Kunstharzen und Insecticiden wie Aldrin, Dieldrin und Endrin. Hierfür eignet sich nur sehr reines Cyclopentadien, dessen analytische Reinheitsbestimmung von besonderer Bedeutung ist. Bevor wir diese besprechen, sollen zuerst die Eigenschaften des Cyclopentadiens, die begleitenden Verunreinigungen und seine Herstellung betrachtet werden.

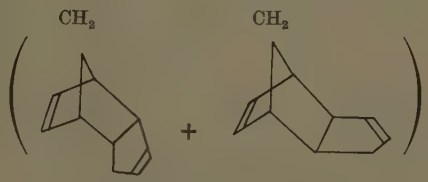
Eigenschaften von Cyclopentadien

Das Cyclopentadien (CPD) ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 43° C. Bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur unterliegt es unter Druck einer spontanen Dimerisation nach dem Diels-Alder-Prinzip:



2 Mol CPD (C_5H_6)
Kp 43 °C

DCPD ($C_{10}H_{12}$)
Kp 170 °C



endo-
Fp 32 °C

exo-
Fp 19 °C

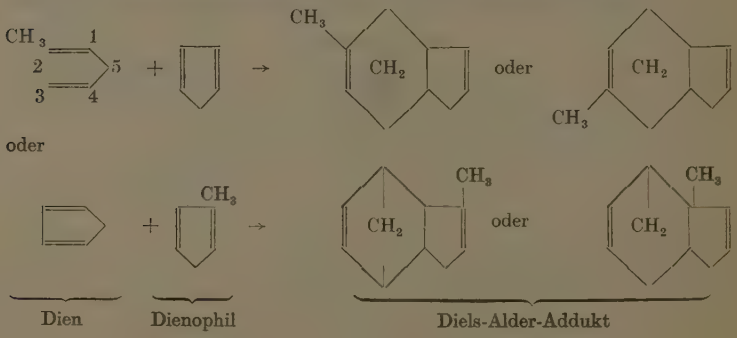
Man erhält dabei das sogenannte Dicyclopentadien (DCPD). Eine Dimerisation unter 100° C führt lediglich zur endo-Form, über dieser Temperatur entsteht außer ihr noch die exo-Form[5]. Erhitzt man das DCPD unter gewöhnlichem Druck, z. B. in einer Destillationsapparatur, so destilliert das CPD-Monomer über. Andererseits kann man das DCPD im Vakuum ohne Zersetzung destillieren, vorausgesetzt, daß man unter 100° C ziemlich schnell destilliert.

Verunreinigungen

Die oben erwähnten Möglichkeiten, unter bestimmten Bedingungen das monomere wie das dimere CPD einerseits ohne Zersetzung zu destillieren, andererseits rein thermisch ineinander überzuführen, erleichtern erheblich die Entfernung von Verunreinigungen wie Schwefelkohlenstoff, Aromate, Cyclane, Monoolefine usw. Wegen der spontanen Dimerisation des Monomeren liegt das Endprodukt immer in der dimeren Form vor, so daß für die Verarbeitung von CPD in einer Fabrikanlage eine Dedimerisation, oder, wie es meistens heißt, eine „Depolymerisation", als Vorstufe einzuführen ist.

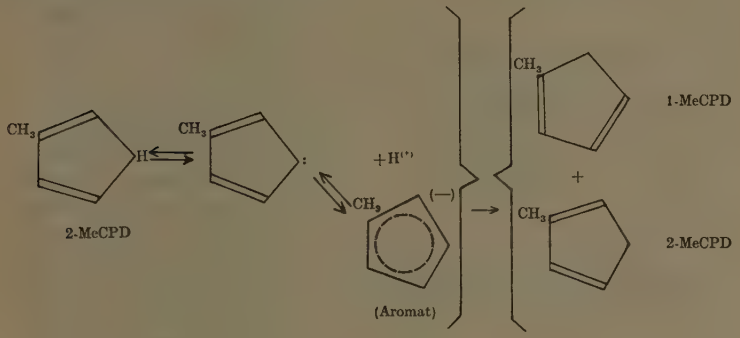
Die Entfernung weiterer Verunreinigungen, wie die der sonstigen Diene, stößt aber auf große Schwierigkeiten. Im folgenden beschränken wir uns auf das Methyl-CPD mit einem Siedepunkt von 73° C und auf die acyclischen Pentadiene, wie Isopren, cis- und trans-Piperylen, die bei 34° bzw. 43,5° und 42° C sieden.

Das *Methyl-CPD* verhält sich chemisch genau wie das CPD, indem es nicht nur einer Dimerisation, sondern auch einer Codimerisation mit CPD unterliegt. Nun gibt es dabei verschiedene Möglichkeiten, wie z. B. folgende Diels-Alder-Reaktionen für die Codimerisation zeigen:



Also entstehen hier für ein einziges Methyl-CPD schon vier verschiedene Strukturen, was im Falle der Dimerisation auf acht unterschiedliche Strukturen hinweist. Dabei wird bereits angenommen, daß sich

nur die endo-Formen bilden. CRAVEN[2] hat gezeigt, daß sich in einem Methyl-CPD-Produkt (mittels einer Petroleum-Naphtha-Crackung hergestellt) nur die Isomeren 1- und 2-Methyl-CPD befunden haben, nicht aber das 5-Methyl-CPD. Besonders wichtig ist dabei seine Entdeckung, daß die Depolymerisation eines Diels-Alder-Addukts von ausschließlich 1- oder 2-Methyl-CPD, z. B. desjenigen mit Maleinsäureanhydrid oder CPD, oder des Dimers selber, trotzdem immer wieder zu einem Gemisch der beiden Isomere im Depolymerisat führt. Während er zur Erklärung dieser Erscheinung schon von einem „prototropic change" sprach, möchten wir besonders den aromatischen Charakter des dabei entstehenden Cyclopentadienylanions hervorheben.



Letzterer bedingt bei der Wiederaufnahme des Protons die Bildung einer Mischung von 1- und 2-Methyl-CPD. Hingegen erscheint uns dabei die Bildung von 5-Methyl-CPD unwahrscheinlich, und zwar auf Grund zweier Tatsachen: erstens wegen der sterischen Hinderung der Methylgruppe dem solvatierten Proton gegenüber, zweitens infolge des schon bei anderen Aromaten bekannten leicht positiven Charakters der Methylgruppe.

In Abb. 1 (S. 40) wird an einem Gaschromatogramm gezeigt, daß die beiden Isomeren auch in den von uns untersuchten Produkten vorkommen.

Man arbeitete bei 30° C mit einem Stickstoffstrom von etwa 4 l/Std und mit einer etwa 3 m langen Kolonne von ungefähr 6 mm Durchmesser, die mit Polyäthylenglykol 400 auf Sterchamol 30—50 MS im Verhältnis 3 : 10 gefüllt war. Das Produkt wurde als 20%ige Lösung eingeführt.

Die *acyclischen Pentadiene* sind erheblich weniger reaktiv als die Cyclopentadiene, dimerisieren also nicht spontan und geben nur eine langsame Codimerisation mit CPD. Letzteres ermöglicht es, in Anwesenheit eines acyclischen Pentadiens wie z. B. Isopren, unterhalb 40° C das CPD selektiv zu dimerisieren, ohne daß das Isopren sich an der Reaktion beteiligt[1].

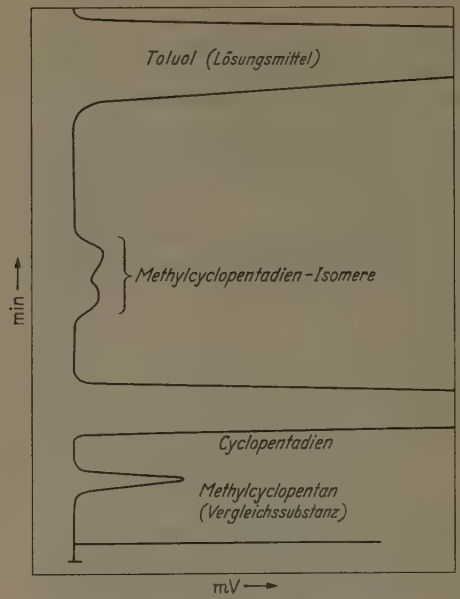


Abb. 1. Bestimmung von Methylcyclopentadien in Dicyclopentadien

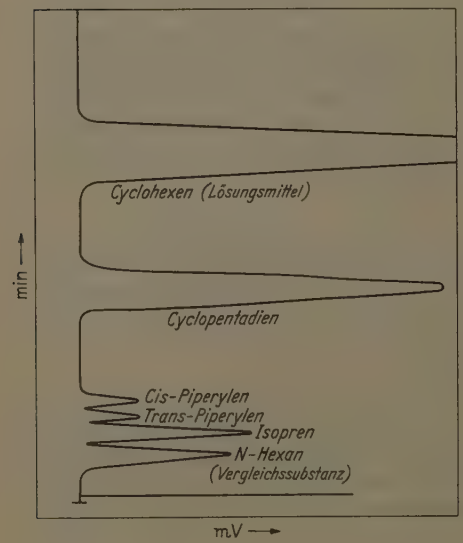


Abb. 2. Bestimmung von acyclischen Pentadienen in Dicyclopentadien

In Abb. 2 wird an einem Gaschromatogramm gezeigt, daß wir in den von uns untersuchten Produkten vornehmlich Isopren nebst etwas cis- und trans-Piperylen gefunden haben.

Man arbeitete bei 40° C mit einem Wasserstoffstrom von etwa 2,5 l/Std und mit einer etwa 6 m langen Kolonne von ungefähr 6 mm Durchmesser, die mit Polyäthylenglykol 400 auf Sterchamol 30—50 MS im Verhältnis 3 : 10 gefüllt war. Das Produkt wurde als 20%ige Lösung eingeführt.

Herstellung des CPD-Grundstoffs

In der Praxis wird der CPD-Grundstoff meistens durch Crackung von Steinkohlen hergestellt, aber auch durch thermische Crackung von Kohlenwasserstoffen.

Bei der *Steinkohlencrakkung* bekommt man das CPD gleich als Monomer im Vorlauf des leichten Teeröls neben Benzol und Thiophen. Infolge der hohen Crakkungstemperatur (1100° C und höher) bleibt der Gehalt an den sonstigen Dienen beschränkt. Das DCPD läßt sich also nach der Dimerisation bequem mittels einer schnellen Vakuumdestillation in guter Reinheit und Ausbeute gewinnen.

Bei der *thermischen Crackung von Kohlenwasserstoffen* sind die Temperaturen niedriger (etwa 850° C), so daß beträchtliche Mengen sonstiger Diene auftreten. Hier benötigt man erstens eine Abtrennung von CPD vom Methyl(-Me)-CPD mittels einer Destillation der Monomeren bei niedriger Temperatur, und zweitens eine selektive Dimerisation von CPD unterhalb 40° C, damit man nachher mittels einer Vakuumdestillation die acyclischen Pentadiene entfernen kann und schließlich ein gutes DCPD erhält.

Analyse des CPD-Grundstoffs

Wie gesagt, liegt der CPD-Grundstoff seiner Art gemäß als Dimer vor. Wie der Verbraucher des Produktes in seiner Fabrikanlage wird auch der Analytiker in seiner Analyse eine Depolymerisation als Vorstufe heranziehen. Damit ermöglicht er:

erstens eine direkte Bestimmung der gesamten vorhandenen Menge CPD,

zweitens eine einfachere Bestimmung der Verunreinigungen, wie die von Methyl-CPD und den acyclischen Pentadienen.

Beim *gesamten* CPD spricht man vom „*gewinnbaren*" CPD, womit man die in der Praxis zu erwartende Menge bezeichnet. Um den Betrieb so gut wie möglich nachzuahmen, bedient man sich z. B. einer von Ritter vorgeschlagenen Methode zur Depolymerisation in der flüssigen Phase, wie in kochendem Tetralin, und fängt das überkommende CPD-Monomer in Benzol und Toluol auf. Nach Ablauf der Reaktion bestimmt man das Monomer titrimetrisch mit einem Überschuß an Maleinsäureanhydrid.

Rein analytisch aber zieht man eine „*Gesamt*"-*CPD*-Bestimmung vor und benutzt dazu eine vollständigere Depolymerisation in der Gasphase in einer Verdünnung, z. B. mit Toluol. Da von dieser Depolymerisation, „Standarddepolymerisation" genannt, in der nachstehend beschriebenen Untersuchung noch mehrmals die Rede sein wird, zeigen wir in Abb. 3 die betreffende Apparatur.

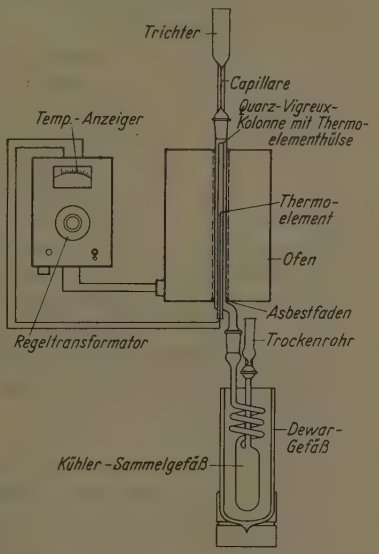


Abb. 3. Depolymerisationsapparatur

Die Konzentration der im Trichter eingeführten verdünnten Lösung soll, um einer vollständigen Depolymerisation sicher zu sein, 25% nicht überschreiten. Die Verweilzeit eines Moleküls in der auf 340° C erhitzten Kolonne ist etwa 7 sec. Man kühlt das Sammelgefäß mittels einer Alkohol-Kohlensäuremischung auf — 80° C. Es wird nachher gegen Feuchtigkeit verschlossen in einem Eisschrank aufbewahrt.

Die zur Analyse benötigten Proben können auf einfache Weise mittels einer Pipette oder Injektionsspritze entnommen werden.

Nach der Depolymerisation kann das CPD-Monomer im Depolymerisat wieder bequem bestimmt werden, z. B. titrimetrisch mittels der Reaktion mit Maleinsäureanydrid[3], oder colorimetrisch mittels der Dimethylfulvenbildung mit Aceton in schwach alkalischer Lösung[4].

Bei der Bestimmung der *Verunreinigungen* (Methyl-CPD und acyclische Pentadiene) soll selbstverständlich ebenfalls die „Standarddepolymerisation" verwendet werden, damit die Dimere und Codimere von CPD und Methyl-CPD mit ihren verschiedenen Strukturen weitgehend in ihre einfachen Basiskomponenten übergeführt werden. Letztere, sowie die inerten Verunreinigungen können nachher bequem bestimmt werden, vorzugsweise mit Hilfe der Gaschromatographie, aber auch mittels der Massenspektrometrie, obwohl in letzterem Fall infolge der zur Depolymerisation erforderlichen Toluolverdünnung die Genauigkeit geringer ist. Für die fast reinen Produkte aber kann die massenspektrometrische Methode auch ohne vorherige Depolymerisation, also mit dem unverdünnten Produkt ausgeführt werden. Fügt man jetzt noch hinzu, daß eine analytische Destillation im Vakuum sowie die Bestimmung von Rückstand, Wasser, Schwefel, Peroxyden usw. verwendet wird, so würde damit das Bild der Analyse von CPD-haltigen Produkten gewissermaßen vollständig sein. Dies ist tatsächlich der Fall für die fast reinen Produkte, wie die vom *Steinkohlenteer* abgeleiteten. Hingegen würde für die *stark verunreinigten* Produkte, wie die von einer *Kohlenwasserstoffcrackung* herrührenden, die bisher erwähnte Analyse nicht nur Schwierigkeiten herbeiführen, sondern außerdem von ziemlich langer Dauer sein. Obwohl wir es bis dahin für unmöglich gehalten hatten, ist es uns gelungen, diese Produkte mittels direkter Gaschromatographie, d. h. ohne vorherige Depolymerisation, zu analysieren. Dies wird nun an einer Reihe von Bildern gezeigt.

Analyse von stark verunreinigten CPD-haltigen Produkten mittels direkter Gaschromatographie

Die von uns verwendete Apparatur der Gas-Flüssig-Chromatographie mit Wärmeleitfähigkeitszelle ist ausführlich in dem Buch: „Gas Chromatography" von A. I. M. Keulemans* beschrieben. In den folgenden Versuchen haben wir immer bei 110° C mit einem Wasserstoffstrom von etwa 7 l/Std als Trägergas und mit einer etwa 3 m langen Kolonne von

* Reinhold Cy., New York 1957.

ungefähr 6 mm Durchmesser gearbeitet, die mit Polyäthylenglykol 400 auf Sterchamol 30—50 MS im Verhältnis 3:10 gefüllt war. Das Produkt wurde meistens als 10%ige Lösung eingeführt.

Abb. 4 gibt nun ein Chromatogramm von reinem DCPD. Abb. 5 stellt dasselbe dar für reines Di(methyl-CPD). Es zeigen sich mehrere Zacken,

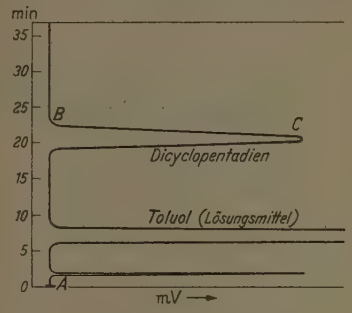


Abb. 4. Chromatogramm des reinen Dicyclopentadiens

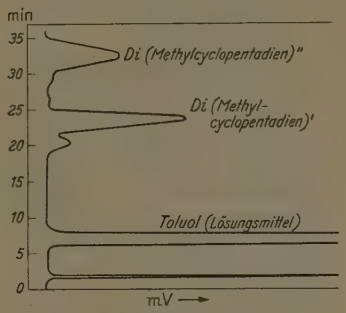


Abb. 5. Chromatogramm des reinen Di-methylcyclopentadiens

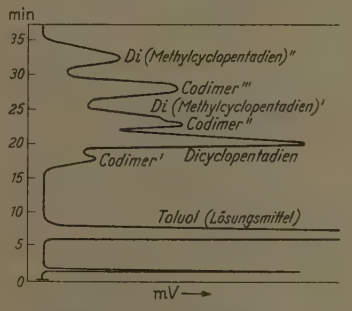


Abb. 6. Chromatogramm dimerisierter äquimolarer Mengen reinen Cyclopentadiens und reinen Methylcyclopentadiens

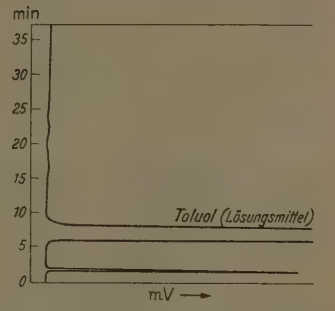


Abb. 7. Chromatogramm eines in der Dampfphase depolymerisierten Gemisches von Cyclopentadien und Methylcyclopentadien-Dimer und Codimer

davon zwei größere. Abb. 6 ist ein Chromatogramm des Produktes einer Codimerisation etwa äquimolarer Mengen von reinem CPD und Methyl-CPD. Nebst den schon erwähnten Zacken für DCPD (einer) und für Di(MeCPD) (zwei) gibt es drei neue Zacken, welche offenbar den Codimeren CPD-MeCPD zugehören, denn alle hier ersichtlichen Zacken verschwinden, wenn das gleiche Codimerisat einer Depolymerisation unterworfen wird, wie man in Abb. 7 sieht. Gleichzeitig zeigt dies die Vollständigkeit der Depolymerisationsmethode. Nun gibt Abb. 8 das Chromatogramm eines Produktes einer CPD-Gewinnungsanlage, welche auf

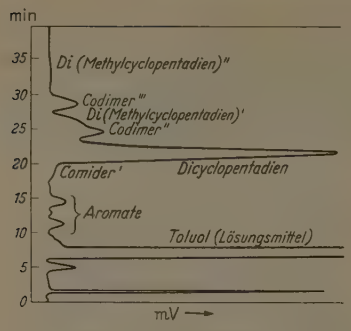


Abb. 8. Chromatogramm eines stark verunreinigten Produktes einer Cyclopentadien-Gewinnungsanlage

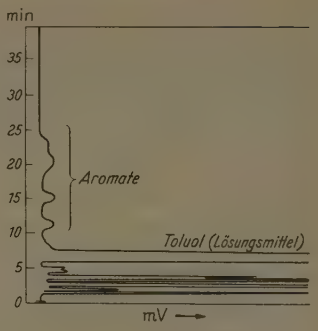


Abb. 9. Chromatogramm des Produktes von Abb. 8 nach vorheriger Depolymerisation

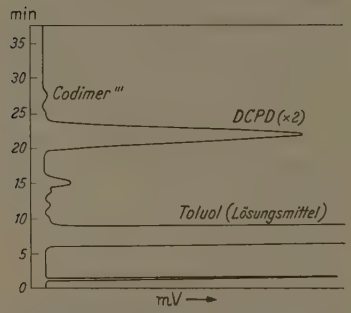


Abb. 10. Chromatogramm eines mäßig verunreinigten Produktes einer Cyclopentadien-Gewinnungsanlage

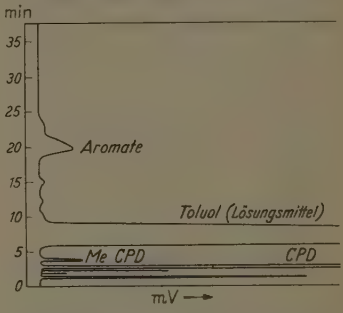


Abb. 11. Chromatogramm des Produktes von Abb. 10 nach vorheriger Depolymerisation

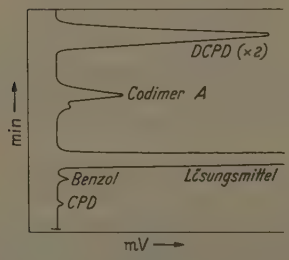


Abb. 12. Chromatogramm eines unreinen Cyclopentadien-Grundstoffs

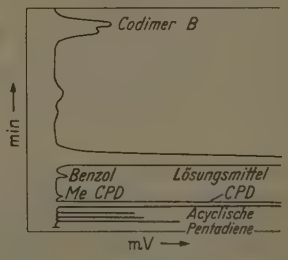


Abb. 13. Chromatogramm des Produktes von Abb. 12 nach vorheriger Depolymerisation

Basis von Erdöl arbeitet. Das Auftreten der verschiedenen Dimere und Codimere von CPD und MeCPD ist sofort zu erkennen. Man fragt sich aber, inwiefern die Zacken von anderen Komponenten beeinträchtigt

sind. Eine Antwort gibt uns Abb. 9, wo das Chromatogramm des depolymerisierten Produktes gegeben ist. Die zurückgebliebenen Oberflächen haben wir von denen der unterschiedlichen Zacken abgezogen, um so die Prozentsätze der verschiedenen Dimer- und Codimerstrukturen herauszubekommen. Wir haben es sogar gewagt, deren absolute Werte zu berechnen, nachdem wir den Gesamtgehalt der beiden gebundenen cyclischen Pentadiene chemisch bestimmt hatten. Unter dem Gehalt der gebundenen cyclischen Pentadiene verstehen wir den Unterschied zwischen dem gesamten und dem freien Gehalt, die nach vorheriger Depolymerisation bzw. ohne diese mit Maleinsäureanhydrid zu bestimmen sind. Zwar bekommt man auf diese Weise Annäherungen der Zusammensetzung des Produktes, die mit den mittels einer Gaschromatographie nach vorheriger Depolymerisation gefundenen Gehalten an CPD und MeCPD ziemlich gut übereinstimmen, das wichtigste aber ist, daß man mit Hilfe dieser direkten Gaschromatographie in der Lage ist, etwaige Schwankungen in einer Gewinnungsanlage auf verschiedenen Punkten zu kontrollieren.

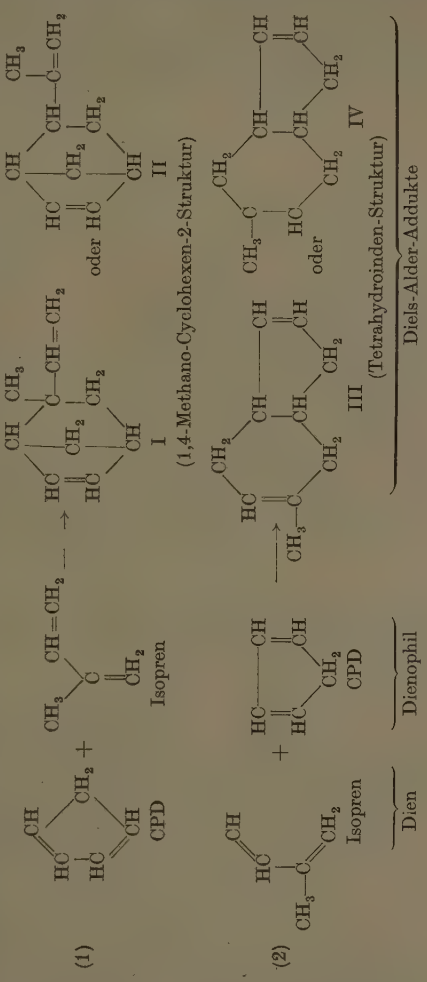


Abb. 14. Codimerisation des Cyclopentadiens mit Isopren

In derselben Weise gibt Abb. 10 das Chromatogramm eines anderen Produktes der genannten CPD-Gewinnungsanlage. Man ersieht sofort, daß es von bedeutend besserer Qualität ist. Es muß aber jetzt auf die Erscheinung eines neuen Zackens vor dem Gebiet der Dimere und

Codimere hingewiesen werden. Wie man aus Abb. 11 (S. 44) ersieht, ist dieser Zacken nach der Depolymerisation verschwunden. Es bleibt aber an der Stelle von DCPD ein ziemlich großer Zacken zurück. Das gleiche fanden wir bald nachher auch bei einem ähnlichen Produkt, wie die Abb. 12 und 13 (S. 44) zeigen. Wir sehen, daß im Depolymerisat beträchtliche Mengen an acyclischen Pentadienen vorkommen. Daneben gab das Massenspektrometer deutlich eine Komponente mit Masse 134 an. Dies alles

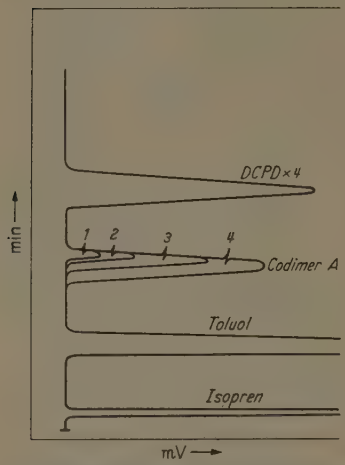


Abb. 15. Chromatogramme von in Toluol gelösten Cyclopentadien-Isopren-Codimerisationsproben. Reaktionsdauer: 1 Std; Temperatur: 1—40° C, 2—60° C, 3—80° C, 4—100° C

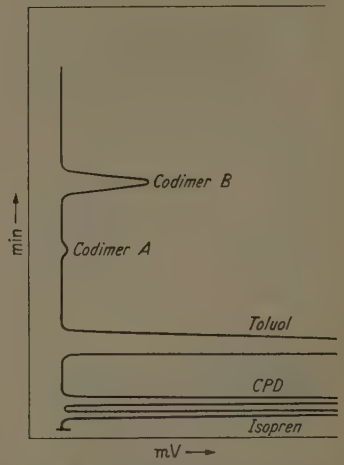


Abb. 16. Chromatogramm eines Produktes (Versuch 3) von Abb. 15 nach vorheriger Depolymerisation

wies auf ein Codimer von CPD und acyclischem Pentadien hin, z. B. Isopren. Der Zacken A sollte dann vielleicht einem leicht depolymerisierbaren Codimer zugehören, der Zacken B aber einem stabileren Codimer. Für die Diels-Alder-Reaktion zwischen CPD und Isopren gibt es nämlich zwei Möglichkeiten, wie Abb. 14 (S. 45) verdeutlicht. Zum Beweis haben wir reines CPD mit reinem Isopren reagieren lassen und, wie die Abb. 15 und 16 zeigen, vor und nach der Depolymerisation dieselben Zacken A und B gefunden. Die zugehörigen Produkte wurden dann durch Ausfrieren während einer präparativen Gaschromatographie rein erhalten. Die vermuteten Strukturen von Codimer A und von Codimer B konnten mittels Infrarot- und Spektrometeranalysen bestätigt werden.

Man sieht aus Abb. 15, daß die Bildung von Codimer A bei niedrigerer Temperatur bei der Bildung von DCPD stärker zurückbleibt. Als das gereinigte Codimer der Depolymerisation unterworfen wurde, wurden

zwei Drittel in Codimer B umgesetzt und nur ein Drittel depolymerisiert (Abb. 17 und 18).

Es war nun die Frage, wie die Isomerisation von Codimer A zu Codimer B vor sich geht. Man könnte glauben, das Codimer A gehe zuerst

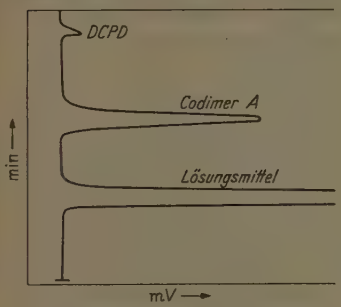


Abb. 17. Chromatogramm von Codimer A

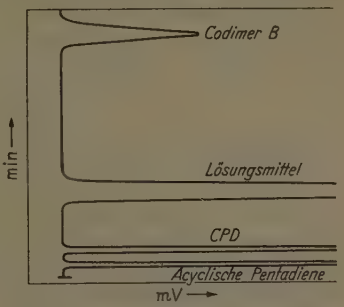


Abb. 18. Chromatogramm von Codimer A (vgl. Abb. 17) nach vorheriger Depolymerisation

völlig in das freie Monomer über und nachher finde eine teilweise Bildung von stabilerem Codimer B statt. Dies ist aber nicht der Fall, denn würden die Monomere von CPD und Isopren zusammen durch die Depolymerisationsapparatur geführt, so fände gar keine Bildung von Codimer B statt. Es gibt dann noch zwei Möglichkeiten:

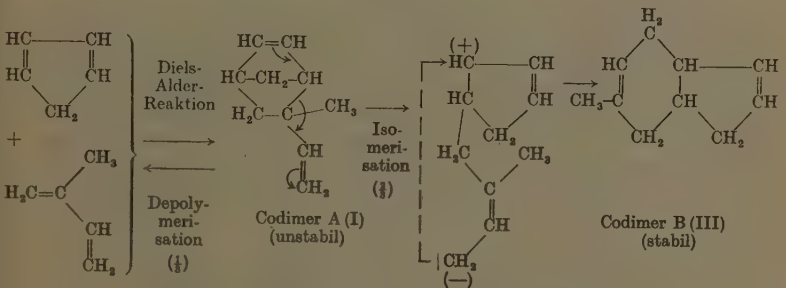


Abb. 19. Isomerisation des Cyclopentadien-Isopren-Codimers

erstens: nur bei der Spaltung von Codimer A steht eine zur Bildung von Codimer B aus den beiden Monomeren ausreichende Aktivierungsenergie zur Verfügung;

zweitens: eine direkte Umlagerung von Codimer A zu Codimer B findet statt, und zwar nach dem Schema Abb. 19.

Die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten ist denkbar, denn in letzterem Fall würde Struktur I nur III und Struktur II nur IV liefern, während im ersteren Fall immer eine Mischung von III und IV erhalten wird. Von der Lösung dieser mehr akademischen Frage haben wir Abstand genommen. Es wird aber klar sein, daß wegen der Isomerisierung die Bildung von Codimer A überhaupt zu vermeiden ist, da sonst während der Gewinnung bleibende CPD-Verluste auftreten.

Zusammenfassung

Die Analyse von cyclopentadienhaltigen Produkten hat zu einer Anzahl von ziemlich komplizierten analytischen Problemen geführt, die größtenteils mittels der Gaschromatographie gelöst werden können. Es wird dabei nicht nur das depolymerisierte Produkt, sondern auch der DCPD-Rohstoff als solcher untersucht.

Im Laufe dieser Arbeit ist das Bestehen mehrerer Isomere für Di-MeCPD, CPD-MeCPD und CPD-acyclisches Dien einwandfrei nachgewiesen worden.

Die Trennung dieser Isomere mittels der Gaschromatographie kann derart geschehen, daß sie eine sofortige Beurteilung des DCPD-Rohstoffes im Betrieb ermöglicht.

Verfasser möchten an dieser Stelle den Herren H. de Ruyter und W. G. van Wijk für die Aufnahme und Auswertung der Ultrarot- bzw. Massenspektren ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

[1] Brit. Pat. 658,449; 10. 10. 1951. — [2] Craven, W. J.: The Methylcyclopentadienes, Thesis, Graduate School of Cornell Univ., Juni 1955. — [3] Kaufmann, H. P., J. Baltes u. H. Büter: Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 903 (1937); vgl. diese Z. **116**, 440 (1933). — [4] Uhrig, K., E. Lynch and H. Becker: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 550 (1946). — [5] Wilson, P. J., and H. J. Wells: Chem. Reviews **34**, 1 (1944). — Alder, K., u. G. Stein: Angew. Chem. **47**, 837 (1934); Liebigs Ann. Chem. **504**, 216 (1933). — Staudinger, H., u. A. Rheiner: Helv. chim. Acta **7**, 23 (1924); vgl. auch Richter's: Organic Chemistry, Elsevier Co., 2.Teil, S. 50, 81, 188, 343.

Dr. E. A. M. F. Dahmen,
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Holland), Badhuisweg 3

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik
Ludwigshafen (Rhein)

Die Kombination physikalischer Meßverfahren bei chemischen Analysen

Von
H. GÜNZLER

(Eingegangen am 11. März 1958)

Die Anforderungen, die von seiten der chemischen Betriebe und Laboratorien an den Analytiker gestellt werden, sind infolge des Strebens nach Verbesserung der Produkte ständig im Ansteigen begriffen. Auch bei der großen Leistungsfähigkeit physikalischer Methoden werden immer häufiger ihre Grenzen erreicht, und wie vielfältig die Verfahren heute auch sind, so gibt es für ein gegebenes Problem in vielen Fällen doch keine „Patentlösung" mit Hilfe einer *einzelnen* Analysenmethode.

Eine Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit der physikalischen Methoden noch zu steigern, liegt in deren Kombination. Es ist allerdings selten angebracht, eine Analyse unter Einsatz aller zur Verfügung stehenden Methoden zu bearbeiten, da in den meisten Fällen die hierzu erforderliche Zeit nicht ausreicht und zudem oft das erzielte umfassende Ergebnis in keinem Verhältnis zu den speziellen Aussagen steht, die für den Auftraggeber zur Klärung seines Problems ausschlaggebend sind. Es muß daher angestrebt werden, für jedes Problem unter Berücksichtigung der verfügbaren Zeit, der Problemstellung und der vermutlichen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Probe, von der die Möglichkeiten, die die einzelnen Verfahren bieten, sehr abhängig sind, eine möglichst günstige Kombination zu wählen.

Die Wahl der Analysenverfahren erfolgt im allgemeinen auf Grund des Prinzips jeder einzelnen Methode und ihrer allgemein bekannten Vorzüge und Nachteile. Es wäre jedoch von bedeutendem Vorteil, wenn man sich bei solchen Entscheidungen auf Unterlagen stützen könnte, die durch Messungen an entsprechenden Gemischen bekannter Zusammensetzung erhalten worden sind und nach denen man unter voller Ausnutzung der Vorteile aller zur Verfügung stehenden physikalischen Analysenmethoden die besten Ergebnisse bei einem minimalen Zeitaufwand erzielen kann.

Wir haben deshalb begonnen, an besonders markanten, den einzelnen Bearbeitern in ihrer Zusammensetzung unbekannten Gemischtypen

Testanalysen durchzuführen und die Ergebnisse einzeln und in den verschiedensten Kombinationen miteinander zu vergleichen. Die Durchführung einer solchen Testanalyse sowie deren Ergebnisse und die daraus resultierenden Folgerungen bezüglich der Kombinationsmöglichkeiten sollen im folgenden beschrieben werden[1].

Die Ausführung der Analysen erfolgte unter den Bedingungen, die bei *routinemäßigem* Arbeiten in einem analytischen Laboratorium gegeben sind und die im folgenden wiedergegebenen Einzelergebnisse der verschiedenen Methoden sind dementsprechend zu werten. Bei erhöhtem Arbeitsaufwand oder auf Grund von inzwischen erfolgten Weiterentwicklungen wären in einzelnen Details noch weitere oder genauere Ergebnisse zu erzielen gewesen; es war jedoch das Ziel der Messungen, Unterlagen zu erhalten, die den augenblicklichen Möglichkeiten unter den Bedingungen des täglichen Routinebetriebes entsprechen.

Tabelle 1. *Zusammensetzung der Testmischung*

	Substanz	Gew.-%
1.	Penten-2 cis	} 20,2
2.	Penten-2 trans	
3.	2-Methylbuten-1	2,8
4.	2-Methylbuten-2	13,5
5.	Hexen-2 cis	} 11,5
6.	Hexen-2 trans	
7.	4-Methylpenten-1	15,2
8.	2-Methylpenten-2	10,7
9.	2-Methylpenten-1	8,2
10.	Hexadien-1,5	8,0
11.	Cyclopenten	2,4
12.	Cyclohexen	7,6

Das Gemisch, dessen Bearbeitung geschildert werden soll, setzte sich aus 12 verschiedenen Olefinen zusammen (Tab. 1), wobei das Mengenverhältnis der cis-trans-Isomeren nicht bekannt war. Die beteiligten Laboratorien erhielten je eine Probe dieses Gemisches in Mengen, die dem durch die Methode bedingten Bedarf angepaßt waren. Eine größere Menge des Gemisches wurde in einer Füllkörperkolonne (25 theoretische Böden) fraktioniert. Proben der dabei erhaltenen 13 Fraktionen wurden ebenfalls den beteiligten Labors zugeleitet, wobei die zugeteilten Mengen so gering wie möglich gehalten werden mußten.

[1] Die Messungen wurden in den physikalischen Laboratorien des Analytischen Laboratoriums der BASF ausgeführt. Den beteiligten Kollegen, Herrn Dr. KIENITZ, Dr. KRAUS, Dr. LEUTNER und Dr. MATZ sei für die Zusammenarbeit an dieser Stelle herzlich gedankt.

Folgende Methoden wurden zur Analyse dieses Testgemisches eingesetzt:

UV-Spektroskopie; Spektroskopie im nahen UR-Bereich; UR-Spektroskopie (2—15 μ); Ramanspektroskopie; Massenspektrometrie; Gaschromatographie.

Einzelergebnisse

Sowohl für die Spektroskopie im nahen UR als auch für die Ramanspektroskopie war das Ausgangsgemisch zu komplex; es konnte keine Aussage gemacht werden außer der, daß es sich um ein Gemisch von Olefinen handelt. (Für die Durchführung der Olefin-Gruppenanalyse nach dem registrierten Ramanspektrum fehlten zum Zeitpunkt der Testanalyse noch die erforderlichen Koeffizienten.)

Auch durch UR-Spektroskopie war eine Bestimmung einzelner Verbindungen nicht möglich. Dagegen wurden in der Probe die verschiedenen Olefintypen quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 den Sollwerten gegenübergestellt, die aus der tatsächlichen Zusammensetzung errechnet worden sind.

Tabelle 2. *UR-Gruppenanalyse der Olefine*

	gefunden Gew.-%		berechnet Gew.-%	Bemerkungen
$CH_2 = CH^-$	32		24	8% Hexadien-1,5!
$CH_2 = C<$	10		11	—
$\diagdown CH = CH \diagup$ (cis)	15	35	41	davon 10% cycl. Olefine
$\diagdown CH = CH \diagdown$ (trans)	20			
$-CH = C<$	17		24	—
$>C = C<$	—		—	—
Summe	94		100	

Nicht konjugierte Diolefine lassen sich von den entsprechenden Monoolefinen in Gemischen nicht unterscheiden. Die Anwesenheit von Hexadien-1,5 führt daher zu einem Fehler bei den endständig unverzweigten Olefinen, der genau der Dienkonzentration entspricht. Der bei den mittelständig unverzweigten Olefinen aufgetretene Fehler ist zum Teil auf die cyclischen Olefine zurückzuführen, die bei der Berechnung mit den übrigen cis-Olefinen erfaßt werden. Bei den mittelständig verzweigten Olefinen geben die geringe Lagekonstanz der Schlüsselbande und ihr niedriger Extinktionskoeffizient häufig zu Fehlern Anlaß.

Auch mit Hilfe der Massenspektrometrie ist an einer Probe des ursprünglichen Gemisches eine Gruppenanalyse zu erzielen. Da Molekeln

gleicher Massenzahlen gemeinsam erfaßt werden, erfolgt hier eine Unterteilung nach C-Zahl und Typ der Summenformel (Tab. 3). Die Trennung der cyclischen C_6-Olefine von den Hexadienen ist hier infolge besonders günstiger Umstände möglich, gelingt aber normalerweise dem Prinzip der Methode gemäß nicht. Geringe Anteile von Heptanen und Heptenen, die neben den C_5- und C_6-Kohlenwasserstoffen mit besonders hoher Empfindlichkeit bestimmt werden können, sind wahrscheinlich als Verunreinigungen in den verwendeten Ausgangssubstanzen enthalten gewesen.

Tabelle 3. *Massenspektrometrische Gruppenanalyse von Olefinen*

	Paraffine %		Cycl. Paraffine und Olefine %		Cycl. Olefine %		Diolefine %		Cycl. Diolefine %	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
$> C_5$	—	—	33	36,5	(2,7)	2,4	(2,7)	—	—	—
$\geqq C_6$	—	—	50	45,4	5	7,6	7	8,0	0,01	—
$> C_7$	1,2	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—

Das UV-Spektrum läßt bei diesem Gemischtyp nur Aussagen über Olefine mit konjugierten Doppelbindungen zu, dies allerdings mit sehr hoher Empfindlichkeit. Im vorliegenden Fall sind Spuren (0,01 %) von α,β-ungesättigten C=O-Verbindungen nachweisbar.

Das nahe UR läßt ebenfalls eine „Gruppenanalyse" zu. Aus den CH-Oberschwingungen können die paraffinischen und olefinischen CH_2- und CH-Gruppen sowie die CH_3-Gruppen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 aufgeführt und den berechneten Werten gegenübergestellt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese Gruppenanalyse erst nach der zeitraubenden Fraktionierung einer größeren Substanzmenge möglich ist und außerdem eine umfangreiche Rechenarbeit bedingt. Diese Bestimmung ist deshalb nur bei solchen Proben lohnend, die Substanzen mit mehr als 7 C-Atomen enthalten, bei denen also — im Gegensatz zu vorliegendem Fall — wegen der hohen Zahl der möglichen Isomeren bzw. in Ermangelung von Vergleichsspektren auch nach einer Fraktionierung die einzelnen Substanzen nicht mehr identifiziert werden können.

Tabelle 4. *CH-Gruppenbestimmung an einem Olefingemisch im nahen UR*

	gefunden Gew.-%	berechnet Gew.-%
$-CH_3$	45	37
$>CH_2$	18	24
$-\overset{\vert}{C}H-$	1	2
$=CH_2$	5	3
$=\overset{\vert}{C}H-$	21	23
Summe	90	89

Mit Hilfe der Gaschromatographie ist es möglich, bereits in einer Probe des ursprünglichen Gemisches die einzelnen Individuen zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen. Das qualitative Ergebnis enthält jedoch einige Unsicherheiten, bedingt durch die Möglichkeit der Überlagerung von „Banden" mehrerer Substanzen im Fraktogramm.

Tabelle 5

Analyse des Olefingemisches durch Gaschromatographie, UR- und Ramanspektroskopie

	1	2	3	4	5	6
		Gaschromatographie				
	Soll-Werte	gemessen an Gemisch	gemessen an Fraktionen	UR gemessen an Fraktionen	Raman gemessen an Fraktionen	Gaschromatographie Gemisch, korrigiert, nach Raman + UR aus Fraktionen
	%	%	%	%	%	%
Penten-1	—	0,3	0,45	0,2	—	0,3
2-Methylbuten-1	2,8	3,4	[3,3]	3,7	10,0	3,4
Penten-2 cis Penten-2 trans	20,2	[20,7]	22,5	[6,9] [13,5]	14,0	6,9(UR) 13.5(UR)
2-Methylbuten-2	13,5	15,8	16,5	17,2	[15,0]	15,8
4-Methyl-penten-1	15,2	[14,8]	17,7	18,3	17,0	14,8
4-Methyl-penten-2	—	[2,5]	2,9	... —	... —	—
Cyclopenten	2,4			... 3,3	... 7,0	2,5
2-Methyl-penten-1	8,2	7,5	[7,7]	4,7	... 4,0	7,5
Hexen-1	—			13,0!	... —	—
Hexadien-1,5	8,0	[7,9]	8,1	—!	11,0	7,9
Hexen-2 cis Hexen-2 trans	11,5	[15,8]	6,8	... — 5,5	[10,0]	15,8
2-Methyl-penten-2	10,7	4,6	7,7	4,9	3,0	4,6
Cyclohexen	7,6	6,5	6,3	[8,5]	—	6,5

Erläuterung:

[ ] = beste quantitative Ergebnisse. ... = beste qualitative Ergebnisse.

Wie aus dem Vergleich der Spalten 1 und 2 in Tab. 5 hervorgeht, sind unter den zum Zeitpunkt der geschilderten Messungen gegebenen Bedingungen nicht voneinander zu trennen: cis- und trans-Penten; cis- und trans-Hexen; 4-Methylpenten-2 und Cyclopenten; 2-Methylpenten-1

und Hexen-1. Das quantitative Ergebnis ist dagegen bei fast allen Komponenten befriedigend; für die Mehrzahl der Substanzen kommen die Angaben, verglichen mit den nach anderen Methoden bestimmten Konzentrationen, den Sollwerten am nächsten.

Besonders bemerkenswert ist, daß das quantitative gaschromatographische Ergebnis nach der Fraktionierung (Tab. 5, Spalte 3) schlechter ist und auch qualitativ keine Verbesserung erzielt werden kann. Die durch die Destillation und das Aufsummieren der Einzelergebnisse aus den Fraktionen verursachten Fehler sind demnach größer als der Streubereich der Resultate am Gesamtgemisch. Es ist also nicht sinnvoll, die gaschromatographische Bestimmung an Fraktionen eines solchen Gemisches durchzuführen.

Die Ergebnisse der UR- und Ramanspektroskopie sind sehr ähnlich geartet und ergänzen sich gegenseitig (Tab. 5, Spalte 4 und 5).

Die cis-trans-Isomeren der mittelständigen (unverzweigten) Olefine werden von der Ramanspektroskopie nicht, wohl aber von der UR-Spektroskopie getrennt. Die schon eingangs erwähnte Verwechslung von Hexadien-1,5 mit Hexen-1 durch die UR-Spektroskopie, die höchstens durch sehr sorgfältigen Vergleich von Konzentrationsverlauf und Siedekurve vermeidbar wäre, ist dagegen mit Hilfe des Ramanspektrums leicht zu korrigieren. Das Nichtauffinden des Cyclohexens im Ramanspektrum ist ein zufälliger Fehler, der aber insofern typisch ist, als er bei der Spektrenauswertung je nach Mengenverhältnis, Trennbarkeit und gegenseitiger Bandenüberlagerung der Komponenten mehr oder weniger leicht unterläuft.

Kombiniert man die nach der UR- und ramanspektroskopischen Methode gewonnenen Ergebnisse, so erhält man ein qualitativ völlig richtiges Resultat. Auch quantitativ ist es annähernd richtig, weicht jedoch bei fast allen Komponenten stärker von den Sollwerten ab als das Ergebnis der Gaschromatographie. Zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung eines Olefingemisches ist demnach die Kombination der Gaschromatographie mit der Raman- und UR-Spektroskopie am günstigsten. Im vorliegenden Fall ist das aus dem Fraktogramm ermittelte quantitative Ergebnis nach dem Resultat der kombinierten Raman- und UR-Analyse qualitativ richtiggestellt (Tab. 5, Spalte 6); nur bei cis- und trans-Penten-2 sind auch die Konzentrationen dem UR-spektroskopischen Ergebnis entnommen worden. Die quantitative Bestimmung der übrigen Komponenten aus den UR- und Ramanspektren erübrigt sich ebenso wie die Aufnahme der Fraktogramme der Fraktionen.

Penten-1 hat sicher als Verunreinigung in einem der Gemischpartner vorgelegen. Bei 2-Methylpenten-2 muß ein Einwaagefehler vermutet werden. Ob dies auch für Hexen-2 zutrifft, kann bei der starken Streuung

der Werte für diese Komponente nicht sicher beurteilt werden; als Hinweis dafür kann aber angesehen werden, daß die gaschromatographisch bestimmte Summe der beiden fraglichen Komponenten von der Summe der Sollwerte nicht stark abweicht.

Kombination der Ergebnisse

Auf Grund des Vergleiches der nach den einzelnen Methoden erhaltenen Ergebnisse wurden, getrennt nach verschiedenen Problemstellungen, die Kombinationsmöglichkeiten unter Berücksichtigung des für die Durchführung der Analysen erforderlichen Zeitbedarfes in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6. *Kombinationsmöglichkeiten physikalischer Methoden bei Olefinanalysen*

gewünschte Bestimmung	Methode	Vortrennung	erzielbares Ergebnis	Zeitbedarf
Gruppenanalyse	UR (Raman)	—	C = C-Typen, quantitativ	1 Std
	UR +MS + UV	—	Verteilung nach C-Zahl; C = C-Typen quantitativ; Hinweise auf Ringe u. Diene	wenige Stunden
	n. UR	+	CH_3-, CH_2-, CH-Gruppen	Dest.: mind. 2 Tage, n. UR: 1—2 Tage
Einzelkomponenten qualitativ	Gaschromatographie	—	Einzelkomponenten bis C_7 zum Teil nicht eindeutig	1 Std
	UR + Raman	+	Einzelkomponenten eindeutig bis C_7; C_8 und höher: C = C-Typen, Verzweigung	UR 1 Tag Raman 1 Tag Dest. mind. 2 Tage
Einzelkomponenten quantitativ	UR + Raman und	+	Einzelkomponenten, qualitativ bis C_7, cis- und trans- quantitativ (UR)	UR 1 Tag Raman 1 Tag Gaschrom. 3 Std Dest. mind. 2 Tage
	Gaschromatographie	—	Einzelkomponenten quantitativ nach qualitativer Prüfung durch UR + Raman	

Die quantitative Bestimmung der Olefintypen ist bei geringem Zeitaufwand aus dem UR-Spektrum oder auch aus dem Ramanspektrum möglich. Mit ebenfalls relativ geringem Zeitbedarf verbunden ist die massenspektrometrische Gruppenanalyse, ergänzt durch das Ergebnis der UV-Spektroskopie. Es erscheint vorteilhaft, dieses Resultat mit dem

UR-spektroskopisch erhaltenen zu kombinieren. Eine Erweiterung dieser Ergebnisse mit Hilfe der Spektroskopie im nahen UR empfiehlt sich dann, wenn keine Einzelkomponenten mehr identifiziert werden können.

Die qualitative Bestimmung der Einzelsubstanzen ist mittels der Gaschromatographie rasch durchführbar, birgt aber die oben erwähnten Unsicherheiten. Wenn die Zeit für die Destillation zur Verfügung steht, ist es sicherer, die qualitative Analyse Raman- und UR-spektroskopisch durchzuführen und die Gaschromatographie vor allem für die quantitative Bestimmung heranzuziehen. Der Schritt vom qualitativen zum quantitativen Ergebnis ist, wie aus Tab. 6 hervorgeht, dank der Möglichkeiten der Gaschromatographie nur sehr klein.

Der langwierigste Arbeitsgang ist die Zerlegung des Gemisches in Fraktionen, die dann hinsichtlich der Trennwirkung und wegen der benötigten großen Probenmenge noch nicht einmal befriedigt. Die Benutzung einer großen gaschromatographischen Trennsäule an Stelle einer Destillationskolonne und anschließende qualitative Aufnahme der Fraktionen mit Hilfe von UV-, UR- oder Massenspektrometrie, verbunden mit der üblichen gaschromatographischen Aufnahme zur Erlangung der quantitativen Ergebnisse, wäre für viele Fälle die günstige Kombination. Die hervorragende Trennwirkung der Fraktometersäulen wäre dann gekoppelt mit den Vorteilen der eindeutigen qualitativen Bestimmbarkeit weitgehend reiner Fraktionen durch die Spektroskopie und eines geringen Zeit- und Substanzbedarfes.

Eine solche präparative Gaschromatographiesäule wird augenblicklich in unserem UR-Laboratorium erprobt. Sie eignet sich für einen Durchsatz von bis zu 20 ml Flüssigkeit oder 5 l Gas je Analyse, so daß die Möglichkeit besteht, daß noch Bestandteile, die zu etwa 1 % im Gemisch vorliegen, durch Aufnahme eines Spektrums identifiziert werden können.

Die Variationsmöglichkeiten bei der Kombination der verschiedenen physikalischen Analysenverfahren richtet sich also nach dem geforderten Umfang der Ergebnisse und der verfügbaren Zeit. Die hier an einem bestimmten Gemisch geschilderten Verhältnisse gelten natürlich nur bei Verwendung der eingangs angeführten Methoden. Bei Hinzunahme anderer Verfahren sind, ebenso wie für andere Gemischtypen, neue Überlegungen dieser Art notwendig.

Dr. H. Günzler, Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen (Rhein)

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls AG.

Analyse von acetylenhaltigen Gasgemischen nach verschiedenen Methoden

Von

W. Hunsmann

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. März 1958)

Bei der Spaltung von Kohlenwasserstoff im elektrischen Lichtbogen[3] entstehen sehr kompliziert zusammengesetzte, acetylenhaltige Gasgemische. In diesen sollen vor allem Acetylen und Äthylen, aber auch die übrigen Bestandteile so genau wie möglich bestimmt werden. Während früher versucht wurde, eine größere Menge der Probe durch fraktionierte Kondensation im Vakuum (Stockanalyse) zu trennen und die Einzelbestandteile in den Fraktionen chemisch und physikalisch[2] zu bestimmen, wenden wir neuerdings vorzugsweise Gaschromatographie, Massenspektrometrie und Normaldruckanalyse an[1]. Insbesondere die Massenspektrometrie hat sich bei der Analyse acetylenhaltiger Gasmischungen bewährt. Die Acetylenverbindungen haben nämlich relativ einfache und sehr charakteristische Massenspektren, wie aus der Tab. 1 (S. 58) zu ersehen ist. In dieser sind die Relativspektren von Acetylen, Methylacetylen, Monovinylacetylen, Diacetylen und zum Vergleich das von n-Butan gekürzt wiedergegeben. Die Auswertung der Mischungsspektren ist rechnerisch einfacher als beispielshalber bei gesättigten Kohlenwasserstoffen. Schwieriger wird die Aufgabe, wenn merkliche Mengen gesättigter oder olefinischer Kohlenwasserstoffe in der Probe enthalten sind. Für die Routineanalyse ist man hier auf die Umkehrung der Eichmatrix angewiesen. Bei stärkeren Anteilen von Paraffinen und Olefinen, z. B. bei dem in Abb. 1 (S. 58) dargestellten Spektrum wird die Bestimmung der Acetylenkohlenwasserstoffe wegen der starken Überlagerung recht unsicher. Wir haben uns dann in der Weise beholfen, daß wir die Summe der Acetylene durch Fällung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung isolierten und durch Titration des unverbrauchten Silbers bestimmten. Der Niederschlag wurde samt Filter in einen Schliffkolben mit Bunteaufsatz gebracht, dann wurde evakuiert und mit einigen Millilitern 2 n Salzsäure zersetzt. Die in Freiheit gesetzten Acetylenkohlenwasserstoffe wurden massenspektrometrisch analysiert. Abb. 2 (S. 59) zeigt ein solches Massenspektrum.

Tabelle 1. *Eichspektren*

Relative Ionenstromstärken für verschiedene Massenzahlen

Massenzahl	C_2H_2	C_3H_4	C_4H_2	C_4H_4	C_4H_{10}
24	6		3		
25	20	3	10	4	
26	*100*	3		11	6
27	3	1		3	37
28				1	33
29					44
36		5	3	2	
37		20	5	5	1
38		29	1	2	2
39		79		1	13
40		*100*		1	2
41					28
42					12
43					*100*
48			8	3	
49			36	13	
50			*100*	42	1
51			4	50	1
52				*100*	
57					2
58					12

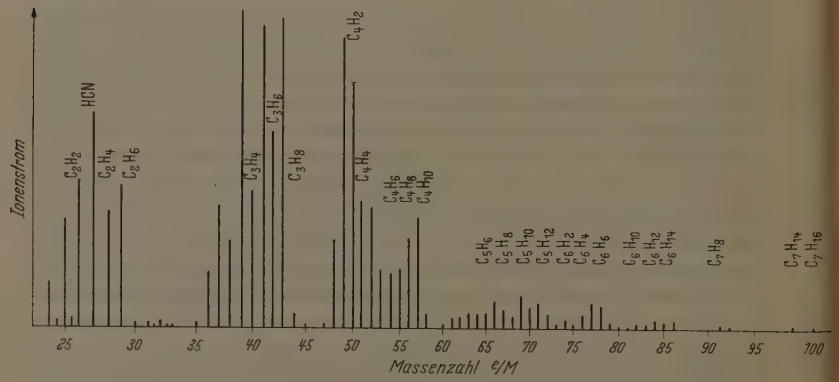


Abb. 1. Massenspektrum einer kompliziert zusammengesetzten Gasmischung mit höheren Acetylenen, schematisiert. Die Anwesenheit der Stoffe der angegebenen Bruttoformeln ist erkennbar, eine quantitative Bestimmung der Acetylene ist jedoch nicht möglich

Die Methode wurde durch Analyse von Testmischungen überprüft. Bei einem Gesamtgehalt an Acetylenen von einigen Prozenten wurden brauchbare Werte erhalten.

Tab. 2 zeigt das Ergebnis einer derartigen Testanalyse. Wichtig ist, daß der Niederschlag quantitativ ausfällt. Hierzu ist erforderlich, daß der Ag-Überschuß genügend groß ist und die Mischung längere Zeit im Dunkeln kräftig geschüttelt wird. Bei Acetylengehalten unter 0,5% sind

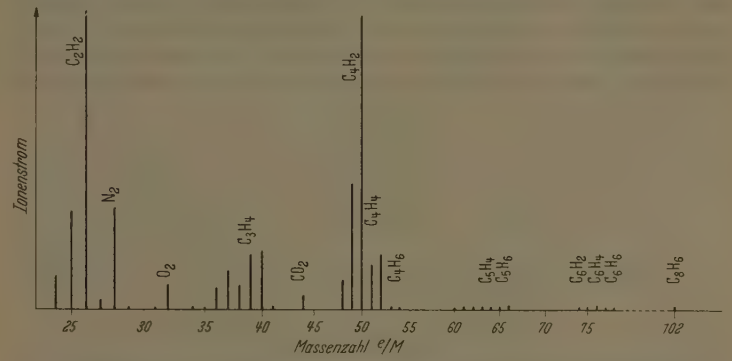


Abb. 2. Massenspektrum der aus ihren Silbersalzen in Freiheit gesetzten Acetylen-Kohlenwasserstoffe

Tabelle 2

Acetylene	ausgefällt und mit 6%iger Salzsäure wiedergewonnen		
	gegeben	gefunden	
		nach Fällung	ohne Fällung
C_2H_2	17,7	19,2	17,2
C_3H_4	2,3	2,0	2,6
C_4H_4	1,5	1,2	1,4
C_4H_2	4,3	3,7	4,1
Summe	25,8	26,1	25,3

die Ergebnisse vorläufig noch unbefriedigend. Im Prinzip ist es natürlich auch möglich, die Analyse mit dem Gaschromatographen zu machen. Die zur Verfügung stehende Materialmenge reicht aus. Doch ist der Gasdruck meist sehr gering und Wasserdampf und Kohlendioxyd überwiegen neben dem Acetylen, so daß die massenspektrometrische Methode zur Zeit noch einen gewissen Vorteil bietet.

Das Massenspektrum der Abb. 1 gehörte zu einer extrem kompliziert zusammengesetzten Gasmischung. Enthält das Gas nur Kohlenwasserstoffe mit den C-Zahlen 1—4, so kommt man mit *einer* Aufnahme ohne Ausfällung der Acetylene aus. Dabei sind 15—20 Komponenten zu berücksichtigen. Die Massenspektrometrie erweist sich hierbei als die Methode, welche für sich allein die vollständigste Analyse liefert. Eine gewisse Unsicherheit in der Wasserstoffbestimmung muß dabei zur Zeit

in Kauf genommen werden. Sie zwingt uns dazu, die massenspektrometrische Analyse durch andere Methoden zu ergänzen. Wir verwenden dazu die Normaldruck-Methode, eine erweiterte Form der Orsat-Analyse. Sie liefert eine Parallelanalyse, bei der die C_2-, C_3- und C_4-Paraffine, Olefine und Acetylene bestimmt werden und stellt somit eine wertvolle Kontrolle dar. Wir haben außerdem noch die Gaschromatographie und schließlich die Maßanalyse mit herangezogen. Bei der ersten benutzten wir 2 hintereinander geschaltete Trennsäulen von 4 mm Durchmesser, deren eine

Tabelle 3

Bestandteil	Massenspektrometer umger.	Acetylene gefällt	MS aus Niederschlag	Fraktometer Gase C > 2 (5 m Acetonylaceton + 2 m Dioctylphthalat	Normaldruck-Analyse
H_2	49,3 → 52,1			—	52,1
C_2H_2	14,4		14,2	14,2	13,6
C_4H_2	0,4	14,90	0,2	—	
C_4H_4	0,5		0,2	—	0,9
$CH_3 \cdot C{:}CH$	0,5		0,4		
$CH_2 \cdot C{:}CH_2$				0,2	
C_2H_4	6,7			7,7	6,6
C_2H_6	1,8				2,4
C_3H_6	0,7			0,9	1,0
C_4H_8	0,4			0,2	
C_4H_6	0,3			0,6 (C_4H_6 + C_3H_4)	0,2
C_3H_8	0,5			0,8	0,5
C_4H_{10}	0,6			0,9	0,4
CH_4	17,6			—	17,8
CO	2,9			—	1,2
N_2				—	3,3
C_5H_6	0,2			—	—
C_6H_5	0,3			—	—

5 m lang und mit Acetonylaceton, und deren andere 2 m lang und mit Dioctylphthalat, beides auf Sterchamol, gefüllt war. Durch diese Kombination gelang die Abtrennung des Acetylens vom n-Butan, während sich Butadien und Methylacetylen, Äthylen und Äthan und außerdem Allen und Buten überlagerten. Die Maßanalyse lieferte einen genauen Wert für die Summe der Acetylene. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung sind auf Tab. 3 einander gegenübergestellt.

Im einzelnen ist dazu folgendes zu bemerken:

Für C_2H_2 liefern alle Methoden ein befriedigendes Ergebnis. Damit ist das wichtigste Ziel der Analyse erreicht. Als genauester Wert wird der Mittelwert angesehen. Die Summe der höheren Acetylene C_3H_4, C_4H_4 und C_4H_2 wird vom Normaldruck-Verfahren in guter Übereinstimmung mit

dem Massenspektrum gefunden, während die Fällungsanalyse öfter zu niedrige Werte ergibt. Die Äthylenwerte der verschiedenen Methoden stimmen befriedigend überein.

Die gaschromatographischen Werte wurden dadurch ermittelt, daß die Summe von H_2, N_2, CO und CH_4 aus der Normaldruck-Analyse übernommen, der an 100% fehlende Betrag gleich der Summe der übrigen Bestandteile gesetzt und diese nach dem Fraktogramm aufgeteilt wurde. Die Höhen wurden mit Eichfaktoren, welche aus Testmischungen stammten, multipliziert. Diese Testmischungen wichen in ihrer Zusammensetzung erheblich von der hier untersuchten ab, wodurch ein Teil der Abweichungen von den Ergebnissen der anderen Methoden erklärt werden kann. Ein anderer Teil der Abweichungen ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß nicht alle anwesenden Stoffe erfaßt wurden, wie z. B. Äthylacetylen oder 1,2-Butadien.

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten kann man eine viel bessere Übereinstimmung nicht erwarten. Wie Versuche zeigen, wird sie erheblich besser, wenn Testmischungen aus reinen Stoffen analysiert werden.

In allen Fällen, in denen keiner Methode der Vorrang gegeben werden kann, verwenden wir als endgültigen Wert stets den Mittelwert.

Die letzte Tabelle zeigt, daß bei der Analyse einer komplizierten Gasmischung die Methoden sich in wertvoller Weise ergänzen und daß keine Methode für sich allein zu einem genauen und vollständigen Resultat führt.

Literatur

[1] Hunsmann, W.: Chemie-Ing.-Techn. **26**, 437 (1954); vgl. diese Z. **145**, 28 (1955). — [2] Krüger, R., u. T. Gössl: Angew. Chem. **65**, 557 (1953); vgl. diese Z. **143**, 66 (1954). — [3] Zobel, F.: Angew. Chem. B. **20**, 260 (1948).

Dr. W. Hunsmann, Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls AG., Marl (Westf.)

Aus der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften,
Laboratorium für Gasanalyse, Brno (Brünn), ČSR

Automatisierung des Gaschromatographen für Volumenmessung

Von

Jaroslav Janák und Karel Tesařík

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. Februar 1958)

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch dar, die bisher bekannten[10,12] Apparaturen zur Chromatographie gasförmiger Kohlenwasserstoffe und anderer Gase zu automatisieren und in ihrer Anwendbarkeit wesentlich zu erweitern. Unsere Betrachtungen beziehen sich auf Geräte, bei denen die Bestimmung auf der direkten Messung der einzelnen Fraktionen über konz. Kalilauge beruht.

Grundsätzliche Vorteile der Methode sind:

a) Analytische Angaben können direkt abgelesen werden,

b) Die Probe geht nicht verloren, steht also für weitere Untersuchungen zur Verfügung,

c) Eine Kalibrierung für die Konzentration einzelner Komponenten der Probe ist unnötig,

d) Visuelle Kontrolle des Fraktionsdurchbruches ist möglich,

e) Errichtungs- und Betriebskosten sind gering.

Die Anwendung dieser Methode ist auf folgende Stoffe beschränkt:

a) Auf Gase, die sich weder in Kalilauge lösen, noch mit ihr reagieren,

b) Dämpfe, die bis zu 80° C als Gase auftreten.

Die Vorteile der Analysenmethode haben dazu geführt, daß das Prinzip öfters verwendet und modifiziert worden ist[2–9,15–20]. Jetzt werden in der ČSR[11] sowie im Ausland[4,7,16] Apparate hergestellt, mit denen die Durchführung von Analysen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und anderer Gase genormt werden kann.

Folgende Methoden unterscheiden sich in einigen Punkten von unserer ursprünglichen Arbeitsweise[10,12]. Vjachirev u. Mitarb.[1,22], die die direkte Analyse im Makromeßstab unabhängig, doch beinahe auf gleiche Weise wie wir gelöst haben, benutzen das Azotometer gleichzeitig als Meßbürette, in die die Fraktionen aus der chromatographischen Säule zurückgeführt werden. Unter diesen Umständen ist der Austausch der Gasproben und die Reinigung des Azotometers komplizierter und beim Wiederholen der Analyse wächst der Gehalt des Kohlendioxyds an Verunreinigungen.

Eine Abänderung des Azotometers ist im Forschungslabor, der B. P. Co.[2] entwickelt worden, indem man an seinem Oberteil eine Mikrobürette mit Natriumchloridlösung als Absperrflüssigkeit angebracht hat. Diese Modifikation hat bestimmte Vorteile bei der Bildung von Schaum oder bei schnellem Sinken des Flüssigkeitsstandes im Azotometer, wobei die genaue Ablesung des Volumens fast unmöglich ist. Man hat auch ein Azotometer mit unterem Teil aus Metall konstruiert[7], dessen Vorteil in seiner Widerstandsfähigkeit liegt, dem jedoch die visuelle Kontrollmöglichkeit der CO_2-Absorption in der Kalilauge fehlt.

Öfters ist die ursprüngliche Mikrobürette[10] durch eine Pipette mit beständigem Volumen[17,20] ersetzt worden. Diese Abänderung hat sich besonders bei Serienanalysen von verschiedenen Gasproben bewährt.

Ray[18] schlägt die Herstellung von reinem CO_2 aus dem technischen Produkt in Stahlflaschen vor, Preston[16,17] benutzt entweder CO_2-Schnee im Dewar-Gefäß oder CO_2 in Stahlflaschen*.

Rouit[11] befaßt sich mit der Synchronisation des Eintrittsdruckes vor der chromatographischen Säule, die von der Änderung des durch die Erniedrigung des Flüssigkeitsniveaus verursachten Druckes der Säule abhängig ist. Diese Lösung hat keine wesentliche Bedeutung, denn die Strömungsgeschwindigkeitsänderung des Trägergases ist sogar bei erheblichen Druckveränderungen nicht allzu entscheidend, die durch lange benetzte Säulenfüllungen verursacht werden.

Bei dem Streben nach Automatisierung der direkten Messung werden zwei Wege eingeschlagen, nämlich

a) Registrierung der Druckänderung bei konstantem Volumen,

b) Registrierung der Volumveränderung bei konstantem Druck.

Die erste Methode rührt von van de Craats[3] her. CO_2 wird als Trägergas in einer Röhre mit ununterbrochen durchfließender konz. Kalilauge absorbiert. Die einzelnen Fraktionen werden aus der Druckveränderung im angeschlossenen evakuierten (max. 100 Torr) Gasbehälter elektromagnetisch registriert.

Mit der zweiten Methode befaßt sich Hrabáková[8]. Nach Absorption des Trägergases in Kalilauge im Azotometer werden die Fraktionen in einer leichten Glocke gesammelt, die das Ende des Azotometers überdeckt. Das Azotometer ist mit einem Gefäß mit gleichgehaltenem Laugeniveau verbunden. Der Auftrieb verursacht Anhebung der Glocke und diese Bewegung wird auf einen Waagebalken übertragen, auf dem ein Spiegel angebracht ist. Dieser wirft den Spaltlichtstrahl zurück, der in einer sich dauernd drehenden Kassette auf Photopapier aufgenommen wird (polaro-

* van de Craats bereitet reines Kohlendioxyd aus Stahlflaschen sehr ökonomisch durch Abdestillieren der CO_2-Verunreinigungen mit einem an der Stahlflasche angebrachten Dephlegmator (siehe A. I. M. Keulemans: Gas Chromatography, S. 213. Reinhold Publ., New York 1957).

graphische Kassette). Der Nachteil dieser Konstruktion liegt darin, daß die Glocke infolge Adhäsion eng an der Zylinderwand anliegt und auf geringe Druckänderungen die durch kleine Fraktionen verursacht sind, nicht reagiert.

Die von uns vorgeschlagene Ausführung der Meßvorrichtung des Chromatographen ermöglicht eine direkte Bestimmung, die sich auf das Prinzip der unmittelbaren Volumenablesung der Komponenten bei konstantem Druck stützt.

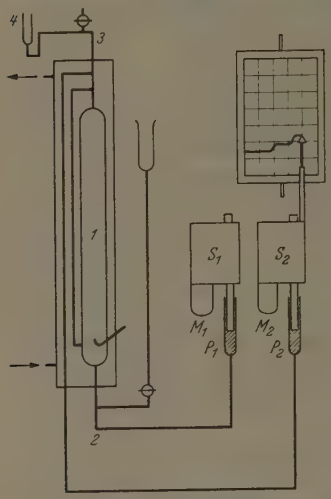


Abb. 1. Schema des automatisierten Azotometers des Gaschromatographen

Mit der automatischen Registrierung befaßten sich unabhängig von uns noch Leibnitz u. Mitarb.[15]. Die Registrierung erfolgte unter konstantem Druck, und zur Verbindung von beiden Stromkreisen wurden direkt in das verschlossene Azotometer eingebaute Kontakte benutzt. Die Konstruktion zieht den Nullgang nicht in Betracht und registriert nicht bei Schaumentstehung das Laugeniveau, sondern die Schaumoberfläche. Daraus ist ersichtlich, daß die angegebene Genauigkeit von 0,1 Vol-% unmöglich erreichbar ist.

Aufbau und Arbeitsweise eines Gaschromatographen mit registrierender Volumenmessung

Für den laufend in der ČSR hergestellten Chromatographen (Kavalier, n. p., Sázava) wurde ein Azotometer vorgeschlagen (Abb. 1), das die Kompensation des Nullgangs* des Apparates sowie den Fraktionsabzug ermöglicht.

Zur Kompensation des Nullgangs wird der Unterteil des Azotometers *1* durch eine mit Quecksilber gefüllte Röhre *2* verlängert.

Die Bewegung der Quecksilbersäule wird durch den geschliffenen Glaskolben P_1 hervorgerufen. Der Kolben wird durch Motor M_1 mittels Getriebekastens S_1 in Bewegung gesetzt. Über Einzelheiten von Getriebekastenkonstruktionen siehe[14].

Die Fraktionen werden in die mit dem Gasraum des Azotometers verbundene und mit Quecksilber gefüllte Mikrobürette abgezogen. Die Bewegung der Quecksilbersäule wird durch die Bewegung eines ähnlichen Glaskolbens P_2 mit Motor M_2

* Der Nullgang im abgeschlossenen Azotometer ist nicht gleich dem Nullgang des offenen Azotometers. Im offenen Azotometer bildet den Nullgang des Apparates die durch die Gasverunreinigungen im CO_2 verursachte Volumzunahme. Im abgeschlossenen Azotometer dagegen beteiligt sich an der Größe des Nullgangs auch die durch die Reaktion zwischen KOH und CO_2 verursachte Volumenänderung.

durch Getriebe S_2 bewirkt. Parallel mit dem Kolben bewegt sich eine Schraube, an deren Ende eine Feder befestigt ist, die die Volumzunahme auf einen laufenden Registrierstreifen schreibt.

Eine Capillare verbindet den Gasraum des Azotometers *3* mit einem Arm des mit einem Elektrolyten gefüllten Differential-Kontaktmanometers. In dem zweiten Arm sind Platinkontakte *4a, b, c* (siehe auch Abb. 2) eingeschmolzen; der freie Raum über den Kontakten ist mit der Atmosphäre verbunden. Die Kontakte verbinden den Primärstrom eines elektronischen Relais. Der verstärkte Strom schaltet die Relais des Motorstroms ein.

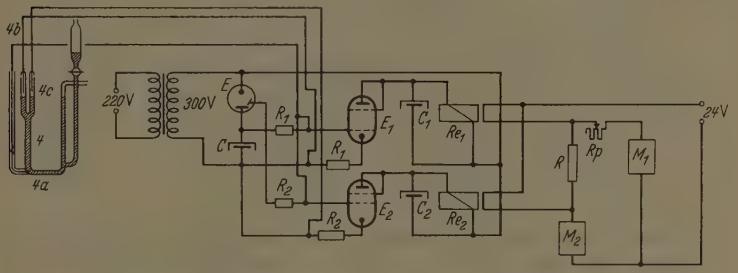


Abb. 2. Schema des Kontaktmanometers und des Schaltrelais

Arbeitsanweisungen

Bei Normalgang des Apparates verursacht der Nullgang im Azotometer einen ganz geringen Überdruck, der das Elektrolytniveau im Manometer so lange ändert, bis die Kontakte *4a, b* mittels Elektrolyt verbunden sind (Abb. 2). Der eingeschaltete Strom setzt über das Relais den Mechanismus M_1 in Bewegung. Dieser erniedrigt das Laugeniveau im Azotometer, bis der wieder hergestellte Druckausgleich im Manometer die Ausschaltung des Stromes verursacht.

Als Folge des Fraktionsaustritts entsteht erhebliche Druckvergrößerung. Die Erhöhung des Elektrolytniveaus im Differentialmanometer schaltet den Strom ein, der den Mechanismus M_2 (Kontakte *4a, c*), der als Fraktionsabzieher dient, in Bewegung setzt. Dieser Mechanismus verursacht das Sinken der Quecksilbersäule in der Mikrobürette und gleicht dadurch den Druck aus.

Gleichzeitig mit dem Fraktionsabzug erfolgt Ausrückung der Feder, die die Volumzunahme vermerkt, die anderenfalls auf der Mikrobürette abzulesen ist.

Die verwendete Konstruktion des Apparates ist durch die Genauigkeitsansprüche der Betriebsanalysen gegeben. Dem entsprechen folgende praktisch festgestellte Bedingungen: Probe etwa 3 ml, Analysendauer maximal 20—30 min, Genauigkeit besser als 1%.

Die Stromeinschaltung mittels Kontaktmanometers (innerer Radius r) erfolgt durch das Elektrolytniveau in der Höhe v durch Überdruck p. Wenn der Umfang des Gasraums im Azotometer V_0 und der Umfang während der Schaltung V ist, dann gilt: $\Delta V = V - V_0$; durch die Volumzunahme ΔV ist die untere Grenze der Empfindlichkeit der Analyse

gegeben. Wird isothermisch gearbeitet und bei konstantem Überdruck Δp, dann gilt:

$$\Delta V = [(V_0 + \pi r^2 v)(p + \Delta p)]/p \ .$$

Tab. 1 zeigt, daß der innere Radius der Manometerröhre und die Entfernung der Kontakte den größten Einfluß auf die Empfindlichkeit des Manometers haben.

Tabelle 1. *Ermittelte Einflüsse der einzelnen Parameter auf die Empfindlichkeit der Schaltung des Apparates*

$V_0 = 3$ ml	$p = 0{,}2$ Torr	$r = 1$ mm	$V_0 = 3$ ml	$r = 1$ mm	$p = 0{,}2$ Torr
r mm	V ml	p Torr	V ml	V_0 ml	V ml
0,5	0,0016	0,1	0,0020	1	0,0034
1	0,0039	0,2	0,0039	2	0,0037
2	0,0133	0,3	0,0059	3	0,0039
3	0,0290	0,4	0,0079	4	0,0041
4	0,0564	0,5	0,0098	5	0,0044

Ist die durch Verunreinigungen des Trägergases CO_2 verursachte Volumzunahme bei offenem Azotometer binnen 1 min gleich groß oder geringer als das zur Schaltung benötigte Volumen, dann ist es möglich, diesen Nullgang ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Analyse zu vernachlässigen. Unter diesen Umständen wäre die Kompensation des Nullgangs überflüssig. Das offene Azotometer wirkt jedoch als Kommunikationsgefäß und verringert die Wirkungskraft des Manometers. Bei Verkleinerung des Durchmessers der Azotometerröhre auf das Minimum (6 mm), muß die zum Einschalten nötige Druckerhöhung mehr als verdoppelt werden. Es ist demnach günstiger, ein geschlossenes Azotometer mit Kompensation des Nullgangs zu benutzen.

Arbeitet man ununterbrochen mit Unterdruck, vielleicht auch mit erhöhter Temperatur, so steigt gleichzeitig die Empfindlichkeit der Reaktion des Kontaktmanometers. Die Änderung der Temperatur um 1° C während der Arbeit hat eine Änderung des Volumens V_0, bzw. V um etwa 0,3 Vol-% zur Folge, die nicht vernachlässigt werden kann. Ein äußerer Wassermantel ermöglicht das Einhalten einer beständigen Temperatur (etwa 20° C). Für höhere Temperaturen ist es nötig, einen Thermostat einzusetzen, dessen Genauigkeit sich um 0,1° C bewegt.

Praktische Beispiele

Die praktische Anwendbarkeit des Apparates konnte an der technischen Analyse einer Propan-Butanmischung gezeigt werden. Es wurde der mittlere Fehler sämtlicher Propan- und Butanbestimmungen gesucht, wozu Proben von 2 ml verarbeitet wurden. Weiter wurde der mittlere Fehler der Bestimmung der einzelnen Fraktionen bei technischem Propan

Gegeben		Gefunden	V	%
Probe	Fraktion			
		Technische Propan-Butanmischung		
1,438	—	1,423	— 0,015	99,0
1,593	—	1,576	— 0,017	98,9
2,118	—	2,100	— 0,018	99,2
2,058	—	2,031	— 0,027	98,7
2,088	—	2,080	— 0,008	99,6
	gesamt	∅	— 0,019	99,1 ± 0,35
		Technisches Propan		
4,229	0,118	0,128	+ 0,010	3,0
	0,097	0,105	+ 0,008	2,5
	0,017	0,025	+ 0,008	0,6
5,519	0,154	0,152	— 0,002	2,8
	0,127	0,136	+ 0,009	2,5
	0,022	0,028	+ 0,006	0,5
5,079	0,142	0,139	— 0,003	2,7
	0,117	0,104	— 0,013	2,0
	0,020	0,016	— 0,004	0,3
4,079	0,114	0,115	+ 0,001	2,8
	0,094	0,100	+ 0,006	2,4
	0,016	0,018	+ 0,002	0,5
5,087	0,142	0,143	+ 0,001	2,8
	0,117	0,110	— 0,007	2,2
	0,020	0,014	— 0,006	0,3
	Äthan	∅	2,8 ±	0,1
	Isobutan	∅	2,3 ±	0,25
	n-Butan	∅	0,4 ±	0,15

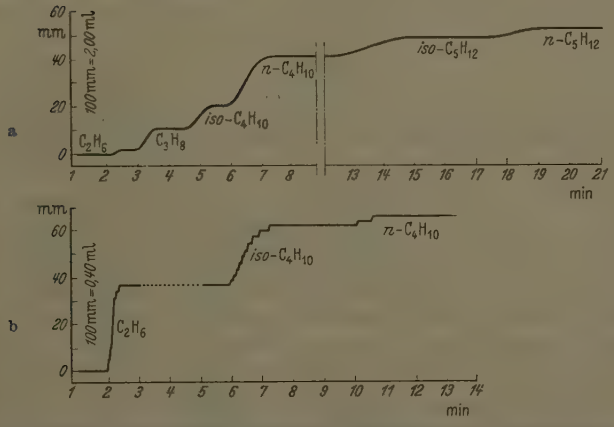


Abb. 3. Durch automatisches Zeichen aufgenommene Chromatogramme; a Analyse einer Propan-Butanmischung; b genaue Bestimmung der Verunreinigungen eines technischen Propans

gesucht bei Verwendung von Proben von 5 ml. Die Versuche zeigten, daß die Differenz zwischen den für einzelne Fraktionen festgestellten Volumzunahmen ΔV ungefähr gleich und durch Kompensation des Nullgangs gegeben war. Eine ausführliche Übersicht über Versuchsergebnisse findet sich in Tab. 2. Zwei Chromatogramme mit automatischem Eintrag der Ergebnisse sind in Abb. 3 (S. 67) dargestellt.

Zusammenfassung

Die bisherigen Arbeiten, die sich mit der Ausführung des Gaschromatographen mit direkter Volumenabmessung der einzelnen Fraktionen befaßt haben, werden beurteilt.

Es wird die Automatisierung der Meßvorrichtung des Gaschromatographen beschrieben, die den Austritt der Fraktionen unter konstantem Druck registriert. Um die Druckveränderungen im Azotometer beim Eintreten der Fraktion zu entdecken, wird ein empfindliches Kontaktmanometer benutzt. Der elektrische Strom, der durch den Elektrolyt des Manometers fließt, schaltet ein Relais ein, das seinerseits die Elektromotoren des Mechanismus einschaltet. Durch Herausschieben der Kolben aus den mit dem Azotometer verbundenen Zylindern ist der Überdruck im Azotometer bis zum Ausschalten des Primärstromkreises im Manometer kompensiert, d. h. bis zum Unterbrechen des Motorganges.

Der automatisierte Gaschromatograph ist sowohl für die technische Kontrolle von Kohlenwasserstoffgasmischungen, als auch für die anspruchsvollere Kontrolle der Verunreinigungen in technischen Gasen geeignet. Beim Analysieren von 2 ml-Proben beträgt der Durchschnittsfehler 0,4 Vol-%, bei Anwendung von 5 ml-Proben sinkt der Durchschnittsfehler unter 0,25 Vol-%.

Literatur

[1] Ajvazov, B. V., u. D. A. Vjachirev: Ž. prikl. Chim. **26**, 505 (1953). — [2] Birch, S. F.: Private Mitteilung. — Desty, D. H.: Nature **176**, 1188 (1955). — [3] van de Craats, F.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 136 (1956); vgl. diese Z. **154**, 36 (1957). — [4] Dudenbostel, jr., B. F., u. W. Priestley, jr.: Ind. Engng. Chem. **48**, 55 A (1956). — [5] Glogoczowski, J. J.: Nafta **12**, 268 (1956). — [6] Gráf, L., J. Tóth u. I. Göncz: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 113 (1956); vgl. diese Z. **154**, 128 (1957). — [7] Fa. Haage, E., Mühlheim-Ruhr: (Prospekt) Erdöl u. Kohle **9/12**, 37 (1956). — [8] Hrabáková, A.: Obaly **1**, 7 (1955); siehe auch J. Janák: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1040; vgl. diese Z. **154**, 38 (1957). — [9] Hrapia, H., u. H. G. Könnecke: J. prakt. Chem. (33) **4**, 106 (1956). — [10] Janák, J.: Chem. Listy **47**, 464, 817 (1953); Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 789 (1953); **19**, 684 (1954); vgl. diese Z. **142**, 453 (1954). — [11] Janák, J.: Paliva **35**, 360 (1955). — [12] Janák, J.: Plynový chromatograf (přístroj pro kvalitativní a kvantitativní analysu uhlovodíkových a jiných plynů). ČsP 83991—1952. — [13] Janák, J.: Symposium on Vapour Phase Chromatography, 249. Butterworth, London 1957. — [14] Janák, J., u. K. Tesařík: Chem. Listy **51**, 2048 (1957). — [15] Leibnitz, E., H. Hrapia u. H. G. Könnecke: Brennstoff-Chem. **38**, 14 (1957). — [16] Fa. Podbielniak, Inc.

(Chicago): (Prospekt) Oil Gas J. **54**, 79 (1956). — [17] Preston, S. T., u. W. J. Podbielniak: Oil Gas J. **54**, 62, 85, 140 (1956). — [18] Ray, N. H.: Analyst **80**, 853 (1955); vgl. diese Z. **153**, 356 (1956). — [19] Rouit, Ch.: Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides **11**, 213 (1956); Symposium on Vapour Phase Chromatography. Butterworth Sci. Publ. London 1957. — [20] Sborník kursu plynové chromatografie. Matice hornicko-hutnická. Praha 1956. — [21] Turkel'taub, N. M., O. V. Zolotareva, A. G. Latuchova, A. I. Karymova u. Je. R. Kalnina: Ž. anal. Chim. **11**, 159 (1956); vgl. diese Z. **154**, 439 (1957). — [22] Vjachirev, D. A., A. I. Bruk u. S. A. Guglina: Dokl. Akad. Nauk UdSSR **90**, 577 (1953).

Dr. J. Janák, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Laboratorium für Gasanalyse, Brno (ČSR), Mozartova 1

Aus der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Laboratorium für Gasanalyse, Brno (Brünn), und dem Chemischen Institut, Praha (ČSR)

Trennung von einwertigen und zweiwertigen Phenolen mittels Gaschromatographie

Von

Jaroslav Janák und Radko Komers

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. Februar 1958)

Die Trennung der Phenole mittels Gas-Flüssigkeitschromatographie[1] ist ebenso leicht durchführbar[2], wie die Trennung jeder anderen Gruppe von flüchtigen Stoffen. Durch die Wahl der geeigneten selektiven Füllungen der chromatographischen Säule[3] ist es möglich, einzelne Isomere nach mehreren Gesichtspunkten zu klassifizieren, und zwar: 1. nach dem Siedepunkt (Dampfdruck), 2. nach der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette und 3. nach der Fähigkeit der Hydroxylgruppen, Wasserstoffbrücken zu bilden.

Ein Vergleich der Elutionswerte für einwertige Phenole nach diesen Gesichtspunkten findet sich in Tab. 1 (S. 70).

Die Elutionsreihenfolge der Komponenten bei gegebener Temperatur entspricht an der aromatisch-paraffinischen Säulenfüllung (Apiezon L) etwa der Reihenfolge ihrer Dampfdrucke (Apiezon M gibt fast dieselben Resultate) in großer Verdünnung. Bei Dimethylpolysiloxan wirken ausschließlich Methylgruppen als Sorptionsmilieu. Beim Vergleich der beiden Benetzungsflüssigkeiten (Tab. 1) stellen wir eine gewisse selektive Annäherung der Elutionswerte der Isomeren mit gleicher Anzahl von Methylgruppen in der Seitenkette fest. Diese stationäre Phase ist für die Bestimmung von einzelnen Typen einwertiger Phenole (Phenol,

Tabelle 1. *Trennungsselektivität von einwertigen Phenolen*

	Apiezon L	Dimethylpolysiloxan	Phenylmercaptothiodiazol	Salicylidenaminoguanidin	Benzylarabinosit	γ-Lacton der Galaktonsäure	Erythrit	Dulcit
Funktionelle Gruppen	—CH—	$-CH_3$	—SH $-C_6H_5$	$-NH_2$ —OH	3 mal —OH $-C_7H_7$	3 mal —OH -COOH —O—	4 mal —OH	6 mal —OH
Temperatur der Versuche °C	170	170	160	170	176	150	150	196
Phenol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2-Methyl-	1,65	1,85	1,23	0,89	1,03	0,61	0,52	0,50
3-Methyl-	1,79	2,31	1,56	1,41	1,39	0,98	0,94	0,84
4-Methyl-	1,75	2,30	1,55	1,41	1,36	0,97	0,88	0,83
2-Äthyl-	2,54	—	—	—	1,25	—	0,40	—
3-Äthyl-	2,88	—	—	—	1,99	—	0,83	—
4-Äthyl-	2,83	—	—	—	1,97	—	0,84	—
2,3-Dimethyl- . . .	3,44	3,29	—	1,48	1,72	0,75	0,67	0,54
2,4-Dimethyl- . . .	2,90	2,90	1,85	1,20	1,34	0,56	0,47	0,46
2,5-Dimethyl- . . .	2,90	2,91	1,85	1,07	1,37	0,50	0,45	0,38
2,6-Dimethyl- . . .	2,75	2,80	—	0,92	0,78	0,35	0,23	0,30
3,4-Dimethyl- . . .	3,64	3,51	—	2,39	2,32	1,28	1,17	0,89
3,5-Dimethyl- . . .	3,16	3,58	—	1,90	1,92	0,94	0,86	0,81
V_g^o (Phenol)	32,6	18,8	131	124	294	60	132	16,9

Summe der Kresole, Xylenole usw.) und für die Isolierung einzelner Gruppen bei Forschungsanalysen von phenolischen Rohstoffen sehr geeignet.

Eine Änderung in der Reihenfolge kann man durch selektive Erniedrigung des Dampfdruckes als Folge der Wasserstoffbrückenbildung zwischen stationären Phasen und einzelnen Komponenten hervorrufen. Der Einfluß wird in Tab. 1 gezeigt, die Werte enthält, die man an verschiedenen Phasen mit den funktionellen Gruppen —SH, $-NH_2$ und —OH erhält. Die Selektivität wächst von einem Minimum bei der SH-Gruppe zu einem Maximum bei der OH-Gruppe und erhöht sich mit deren Anzahl. Sie äußert sich durch eine Sortierung einzelner Isomere nach der sterischen Hinderung ihrer OH-Gruppen. Bei Phasen, die mehrere Hydroxylgruppen enthalten, ist der Einfluß so stark, daß die Fähigkeit der Wasserstoffbrückenbildung für die Elutionsreihenfolge entscheidend ist. So besitzen die Phenole mit sterisch freier OH-Gruppe wie Phenol, 3-Methylphenol, 4-Äthylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 3,5-Methyläthylphenol usw. an Tetriten, Pentiten und Hexiten einander sehr naheliegende charakteristische Elutionsvolumina, obgleich sie durch ihre Siedepunkte grundsätzlich verschieden sind. Die in der Orthostelle substituierten Phenole bilden gleich-

falls eine ähnliche Gruppe, die aber im Chromatogramm weit früher erscheint, ganz in Übereinstimmung mit der Stufe des sterischen Hindernisses der Wasserstoffbrückenbildung zwischen der OH-Gruppe des Phenols und den Hydroxylgruppen der stationären Phase. 2,6-Dimethylphenol, dessen OH-Gruppe durch zwei Methylgruppen in Orthostellung blockiert ist, eluiert sich als erste Fraktion im Chromatogramm. Aus diesem Grund sind alkoholische Monosaccharide und einige ihrer Derivate zur Trennung von Phenolen nach den beschriebenen Eigenschaften geeignet.

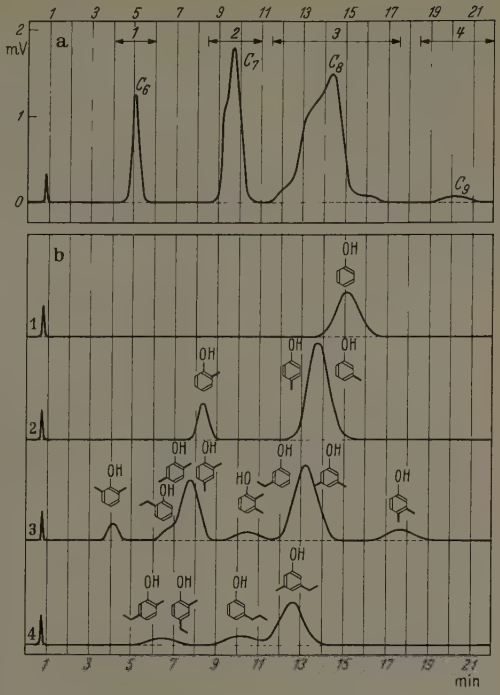


Abb. 1. a u. b. Identifizierung der einwertigen Phenole durch Kombination von zwei verschiedenen chromatographischen Säulenfüllungen: a Gruppentrennung an einer nicht polaren Phase (31,2 g Dimethylpolysiloxan; Temperatur 170° C); b Trennung der einzelnen chromatographisch abgetrennten Gruppen an einer wasserstoffbrückenbildenden Phase (8,60 g Erythrit; Temperatur 150° C)

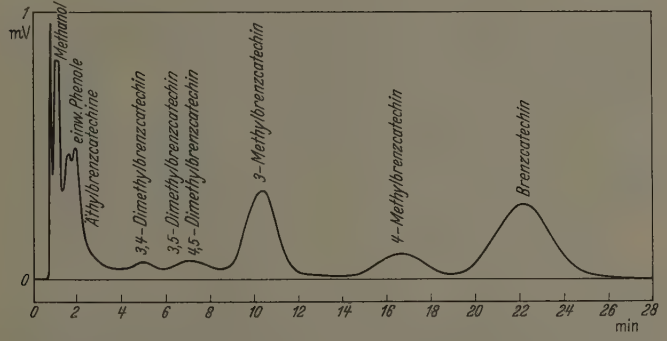


Abb. 2. Trennung eines Brenzcatechinrohstoffs (4,30 g Mannit auf Celite; Temperatur 190° C)

In Abb. 1 (a u. b) ist ein Beispiel der vollen Trennung der einwertigen Phenole mittels einer Kombination der 2 Phasen mit verschiedenen Eigenschaften dargestellt.

Alkoholische Monosaccharide sind auch zur Trennung der zweiwertigen Phenole sehr geeignet. Auch in diesem Falle kann man gleiche Eigenschaften erwarten, die die Reihenfolge der Komponenten im Chromatogramm bestimmen. Die Werte in Tab. 2 zeigen, daß hier auch die Erniedrigung der Hydrophilität des Brenzcatechinmoleküls durch Alkylgruppensubstitution eine Rolle spielt.

Tabelle 2. *Trennungsselektivität von zweiwertigen Phenolen*

Funktionelle Gruppen	γ-Lacton der Galaktonsäure 3 mal —OH —COOH —O—	Mannit 6 mal —OH	Inosit 6 mal —OH
Versuchtstemperatur ° C	190	190	230
Brenzcatechin	1,00	1,00	1,00
3-Methyl-	0,54	0,45	0,25
4-Methyl-	0,85	0,75	0,44
3,4-Dimethyl-	0,26	0,19	< 0,1
3,5-Dimethyl-	0,30	0,29	< 0,1
4,5-Dimethyl-	0,32	0,32	< 0,1
Resorcin	—	—	4,10
Hydrochinon	—	—	4,00
V_g° (Brenzcatechin)	535	210	8,4

Abb. 2 (S. 71) zeigt ein praktisches Chromatogramm des aus Carbonisationsabwässern gewonnenen Brenzcatechinrohstoffs.

Literatur

[1] James, A. T., and A. J. P. Martin: Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954). — [2] Janák, J., R. Komers u. J. Šíma: Chem. Listy (im Druck). — [3] Keulemans, A. I. M., A. Kwantes u. P. Zaal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 357 (1955); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956).

Dr. Jaroslav Janák und Radko Komers,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Laboratorium für Gasanalyse, Brno, und Chemisches Institut, Praha (ČSR)

Aus dem Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
(N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij)

Erfahrungen mit der Automatisierung der massenspektrometrischen Gasanalyse

Von

J. VAN KATWIJK

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. März 1958)

1. Einleitung

In verschiedenen Industrien, aber besonders in der Ölindustrie besteht täglich ein Bedarf an zahlreichen Analysen von Vielkomponenten-Gasgemischen, wobei die meisten dieser Komponenten Kohlenwasserstoffe sind.

Seit dem Jahre 1942 hat das Massenspektrometer bei diesen Analysen eine wichtige Rolle gespielt. Es hat sich als möglich erwiesen, mit diesem Gerät Gemische von mehr als 20 Komponenten zu analysieren. Daher kam das Massenspektrometer an erster Stelle in den Vereinigten Staaten, aber später auch in Europa sowohl in Forschungslaboratorien als auch in Raffinerien zu Kontrollzwecken immer häufiger zur Anwendung.

Wir haben uns seit einigen Jahren mit der massenspektrometrischen Analyse von Vielkomponenten-Gasgemischen unter Zuhilfenahme von automatisierten Registrier- und Rechenmethoden befaßt. Über unsere Erfahrungen auf diesem Gebiet wird im folgenden berichtet.

2. Apparatur

a) Massenspektrometer

Der von uns benutzte Apparat war das analytische Massenspektrometer 21-103 C der Consolidated Electrodynamics Corporation, Pasadena, Kalifornien. Dieses Gerät wurde schon früher, unter anderem von BEYRICH[1], beschrieben, so daß eine erneute Besprechung überflüssig sein dürfte.

Bei unseren Untersuchungen war die Arbeitstemperatur des metallenen Probeneinlaßteils meist 100° C. Dies bietet auch für Gasanalysen Vorteile, da weniger „Erinnerungseffekte" auftreten. Auch z. B. bei Proben mit hohem Wassergehalt wurde eine gute Druckbilanz erzielt.

Die weiteren Betriebsbedingungen waren:

Elektronenstrom (Trapstrom)	9,5 μA
Elektronenbeschleunigung	70 V
Temperatur der Ionenquelle	250° C
Kollektorspalte	0,076 mm

b) „Analog-to-digital converter"

Zur Registrierung der mit dem CEC 21-103 C gemachten Aufnahmen kann man einen photographischen Registrierapparat hinzuziehen oder einen „Analog-to-digital converter", den Spectro-Sadic 34-104.

Abb. 1. CEC-Massenspektrometer mit Spectro-Sadic

Abb. 2. Apparatur zur Übertragung der Meßergebnisse auf ein Lochband mit Hilfe eines Perforators

Auch dieses Gerät wurde schon im Vorjahr von Beyrich[1] genannt. Eine ausführlichere Beschreibung wurde von Dudenbostel u. Priestley[2] gegeben. Es genügt jetzt zu wiederholen, daß man damit die Möglichkeit hat, die massenspektrometrischen Ergebnisse direkt in Form von Zahlentabellen zu gewinnen. Hierdurch wird das zeitraubende Ausmessen der einzelnen Peakhöhen erspart. Abb. 1 gibt einen Überblick über das CEC-Massenspektrometer mit Spectro-Sadic.

Die Apparatur läßt sich auf die automatische Registrierung von maximal 40 Peaks einstellen, die aus den Massenbereichen 12—122 oder 40—150 zu wählen sind. Für unseren Zweck wurden 20 Massen aus dem Bereich 12—122 automatisch abgetastet, während die richtige Fokussierung auf Massenzahl 2 von Hand eingestellt werden mußte.

Die Meßergebnisse werden von einer Schreibmaschine aufgeschrieben und können auch mit Hilfe eines zusätzlichen Gerätes direkt auf Lochkarten oder ein Lochband festgelegt werden.

Im Hinblick auf die von uns beabsichtigte weitere Bearbeitung der Ergebnisse wurde in unserem Laboratorium eine Schaltung entwickelt, wodurch die Daten mittels eines Perforators (Hersteller: Creed & Co., London) auf ein Lochband übertragen werden. Diese Apparatur wird in Abb. 2 gezeigt. Die Schreibmaschine und ein Tastenbrett befinden sich auf dem Kasten. Der Perforator ist im Kasten untergebracht worden.

c) Rechenmaschine

Die Kombination des Massenspektrometers mit dem Spectro-Sadic kann Massenspektren von Proben recht schnell erfassen und aufschreiben. Jedoch ist die folgende Auswertung dieser Massenspektren eine Arbeit, die noch verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nimmt, wenn sie ausschließlich mit Hilfe von Tisch-Rechenmaschinen ausgeführt wird, denn grundsätzlich muß bei der Analyse eines Vielkomponenten-Gasgemisches immer die Lösung eines Systems von linearen Gleichungen vorgenommen werden, deren Zahl der der Komponenten gleich ist. Öfters werden die Proben aus mehr als zehn Komponenten bestehen.

Für eine größere Anzahl von routinemäßigen Analysen hat man sich schon bald automatischer Rechenmaschinen bedient. Wir befanden uns in der günstigen Lage, daß eine große elektronische Rechenmaschine zur Verfügung stand (Hersteller: Ferranti, Manchester, England; Mark 1*).

Mittels eines dazu entwickelten Rechenprogramms kann das vom Massenspektrometer über Sadic und Perforator produzierte Lochband sofort zur Bearbeitung der Rechenmaschine zugeführt werden.

3. Arbeitsweise

Die Aufnahme jeder Gasprobe wird wie folgt durchgeführt:

1. Die Gasprobe wird in das Massenspektrometer eingeschleust.
2. Mit dem Tastenbrett werden Angaben betreffend die Probe, wie Probennummer und eingestellter Druck, auf Lochband festgelegt.
3. Der Peak auf Masse 2 wird von Hand fokussiert und der gefundene Wert wird auf dem Lochband festgelegt.
4. Nach Umschalten auf einen höheren Magnetstrom wird das Gerät auf richtige Fokussierung des Peaks einer der niedrigeren Massen des Spektrums eingestellt.
5. Das automatische Einstellen, Messen und Übertragen auf Lochband der Intensität der Ionenströme auf die programmierten Massen wird in Gang gebracht.
6. Nach Ablauf von 5 wird die Probe abgepumpt.

In dieser Weise wird an jedem Aufnahmetag ein Lochband verfertigt, das die Daten folgender Messungen enthält:

a) n-Butan; b) Untergrund; c) Standardprobe; d) zu analysierende Proben.

Dieses Band wird später in die Rechenmaschine eingeführt, nach:

I. dem Band des Rechenprogramms,

II. dem Band mit Daten der invertierten Matrix des betreffenden Probentyps.

Bei der Berechnung werden für jede Probe die Daten von n-Butan und Untergrund des betreffenden Tages in Anrechnung gebracht.

2-1-57 Sadicopname 52018 Analyse 3

H_2	14.8	methaan	16.7	butenen	16.3	hexenen	.1
N_2	15.6	etheen	3.9	i-butaan	2.7	hexanen	.
O_2	.	ethaan	4.2	n-butaan	1.0		
A	.	propeen	17.2	pentenen	.4		
CO_2	.	propaan	3.1	pentanen	3.9		

De resultaten zijn in volume-procenten

H_2	5264	11.52	C_4-	6088	12.70	som	100.0
N_2	22147	12.11	iC_4	8326	2.08		
O_2	17	- .01	nC_4	220	.79	v.proc. H_2O	
A	4355	- .02	C_5-	137	.35		
CO_2	913	.01	C_5	1713	3.05	PI	78.3
Cl	9169	13.02	C_6-	23	.06		
C_2	5779	3.04	C_6	47	.	PB	77.8
C_2	1025	3.29	H_2O	- 3	- .01		
C_3-	10890	13.36	iC_5	1489	1.70	drukfactor...	99.4
C_3	7094	2.42	nC_6	224	1.34		
15	10558	- .12	27	14697	- .02		

Abb. 3. Analysenblatt

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse gibt die Rechenmaschine in Schreibmaschinenschrift. Das Analysenblatt (Abb. 3) besteht aus zwei Teilen. Der eine gibt die Zusammensetzung der Probe nach Wahl in Volum- oder Gewichtsprozenten an und kann dem Interessenten sofort zugehen.

Der andere Teil zeigt die Peakhöhen und die berechneten Partialdrucke der Komponenten nebst noch einigen anderen Kontrolldaten. (PI

bedeutet den gemessenen Druck der Probe, PB ist die mittels der Analyse berechnete Summe der Partialdrucke; „drukfactor" ist der Wert von PB berechnet in Prozenten von PI). Wenn zu hohe negative Partialdrucke oder zu große Abweichungen von den Kontrolldaten auftreten, werden sie von der Rechenmaschine mit einer besonderen Markierung versehen, so daß sie bei der endgültigen „menschlichen" Kontrolle sofort auffallen.

4. Erfahrungen mit der Apparatur

a) Geschwindigkeit

Es hat sich als möglich erwiesen, mit dem beschriebenen System innerhalb 15 min nach Empfang der Probe das Ergebnis der Analyse zu liefern. Für bestimmte Versuche ist dies natürlich wichtig, aber für einen ökonomischen Gebrauch der Apparatur, besonders der Rechenmaschine, kann man besser die massenspektrometrischen Ergebnisse einmal je Tag berechnen.

In dieser Weise brauchen wir eine direkte Aufnahmezeit von 10 min und eine direkte Rechenzeit von 2 min. Der wirkliche Zeitaufwand je Probe ist natürlich größer, da man die für die nachfolgenden Vorgänge benötigte Zeit berücksichtigen muß, und zwar: 1. allgemeine Eichungen, 2. Aufstellung und Invertierung der Matrizen, 3. Kontrolle und Einschreiben von Proben, 4. Duplizierung von Proben, 5. Verzögerung durch Störungen in der Apparatur.

Die auf alle diese Faktoren verwendete Zeit wird natürlich in starkem Maße von den vorliegenden Aufgaben der massenspektrometrischen Abteilung bedingt. Bei einem Massenspektrometer mit einem nahezu konstanten Tagesprogramm von Kontrollanalysen wird man eine kürzere durchschnittliche Analysenzeit erreichen als bei einem Massenspektrometer mit verschiedenartigen Aufgaben.

In unserem Laboratorium wurde die beschriebene Kombination in einer Periode von 240 Arbeitstagen während 70 Tagen für die Analyse von 19-Komponenten-Gemischen benutzt. Durchschnittlich wurden damit 21 Proben je 8 Std verarbeitet. Bei dieser Zahl sind also Eichungen, Verzögerung wegen Störungen unter anderem mit einkalkuliert. Bei einer genügenden Anzahl von Proben dieses Typs für den täglichen Gebrauch ist eine erhebliche Steigerung dieser Zahl möglich.

b) Wartung

Selbstverständlich erfordert ein Massenspektrometer mit Spectro-Sadic mehr Unterhaltungsarbeiten und Kontrolle als ein Massenspektrometer allein.

Der Spectro-Sadic stellt hohe Anforderungen an die Beschaffenheit des Massenspektrometers. Wenn also aus irgendwelchem Grund die Stabilität

der Fokussierung der Massenpeaks oder deren Intensität etwas zurückgeht, wird man dies mit dem Spectro-Sadic früher spüren als bei der photographischen Registriermethode. Dies braucht jedoch kein Nachteil zu sein, da doch auch bei photographischer Registrierung, wenn man höchste Anforderungen stellt, Fokussierung und Empfindlichkeit konstant sein müssen.

Verhältnismäßig mehr Unterhaltungsarbeiten erfordert der Spectro-Sadic als das Massenspektrometer. Die vielen Stufenschalter und die Servovorrichtung zur Fokussierung der Peaks sind störungsanfälliger als das Massenspektrometer selber.

Vergleicht man die über die gesamten Betriebstage des Sadic gemittelte Zahl der Aufnahmen mit der durchschnittlichen Zahl der Tage ohne nennenswerte Störung, so ergibt sich, daß die Apparatur mehr als 80% der Zeit in vollem Betrieb war.

5. Erfahrungen mit Analysen

Stabilität der Spektren

Die Stabilität unserer Spektren geht am besten aus einem Vergleich unserer Ergebnisse mit den von TAUBERT[3] veröffentlichten Messungen hervor, die mit unseren Erfahrungen mit einem Massenspektrometer desselben Typs übereinstimmen. Ein solcher Vergleich ist möglich, da auch wir über eine große Zahl von Beobachtungen an n-Butan verfügen, welche sich allerdings über einen erheblich längeren Zeitraum erstrecken.

Tabelle 1. *Langzeitschwankungen bei n-Butan*

Massenzahl m/q	33 Messungen in 30 Tg mit Metro Vick MS 2 (TAUBERT[3]) δ (%)	30 Messungen in 184 Tg mit CEC 21—103 und Spectro-Sadic 34—104 δ (%)
15	1,3	1,8
26	1,0	1,9
27	1,5	0,7
28	0,7	0,7
29	0,6	0,7
42	0,3	0,5
57	0,9	0,6
58	0,5	0,5

Wir sehen aus Tab. 1, daß die Unterschiede im allgemeinen unwichtig sind. Für die niedrigeren Massenzahlen liegen Hinweise vor, daß das System CEC-Massenspektrometer - Sadic zu etwas weniger stabilen Peakhöhenverhältnissen führt. Dabei muß jedoch auch die längere Periode, über die die Messungen sich erstrecken, in Betracht gezogen werden.

Vergleich mit der photographischen Registriermethode

Im Laufe von $1^1/_2$ Jahren wurde eine der Proben vielen massenspektrometrischen Analysen unterzogen, und zwar 42 mit photographischer Registrierung sowie 42 mit dem Sadic. Tab. 2 gibt einen Vergleich der Ergebnisse. Es stellt sich heraus, daß es keinen bedeutenden Unterschied zwischen den beiden Registriermethoden gibt.

Tabelle 2. *Vergleich von zwei Anzeigevorrichtungen für CEC-Massenspektrometer 21-103*

Mittelwerte von jeweils 42 Analysen

Komponenten	Lichtstrahloscillograph		Spectro-Sadic	
	Vol-%	Standard-fehler	Vol-%	Standard-fehler
Wasserstoff	15,46	0,48	15,47	0,33
Stickstoff	15,02	0,57	15,04	0,32
Methan	15,80	0,43	15,83	0,47
Äthen	4,21	0,26	4,22	0,16
Äthan	4,11	0,15	4,13	0,07
Propen	16,92	0,27	16,82	0,30
Propan	3,17	0,12	3,15	0,12
Σ Butene*	16,65	0,52	16,76	0,42
iso-Butan	2,72	0,17	2,77	0,18
n-Butan	1,02	0,15	0,98	0,09
Σ-Pentene*	0,50	0,03	0,54	0,08
iso-Pentan	2,39	0,14	2,40	0,12
n-Pentan	1,92	0,11	1,85	0,16
Σ-Hexene*	0,13	0,04	0,10	0,04
Σ-Hexane*	0,04	0,02	0,02	0,02
Sauerstoff	0,03	0,05	0,02	0,04
Argon	— 0,06	0,07	— 0,08	0,08
Kohlendioxyd	— 0,01	0,05	— 0,01	0,04
Druckprobe	99,10	1,96	99,97	1,56
Restmasse 15	0,08	0,12	— 0,03	0,09
Restmasse 27	0,04	0,15	— 0,03	0,11

* Σ = sämtliche Isomere.

Bei der Auswertung dieser Ergebnisse wurde auf den Wasserstoffgehalt korrigiert, der im Laufe der $1^1/_2$ Jahre zwischen der ersten und der letzten Messung um etwa 1% abgenommen hatte.

An den Tagen, an denen das Massenspektrometer nicht für diese Messungen in Betrieb war, variierten die Proben von H_2/D_2-Gemischen bis C_{20}-Kohlenwasserstoffen.

Eine derartige große Verschiedenheit hat auf die Relativspektren einen ungünstigen Einfluß. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß, wenn das Massenspektrometer ausschließlich für Gasanalysen zur Anwendung kommt, eine größere Genauigkeit erzielt wird als von uns gefunden wurde.

6. Schlußfolgerung

Aus unseren Erfahrungen geht hervor, daß mit dem „analog-to-digital converter" die gleiche Genauigkeit der Analysen erzielt wird als mit der früheren photographischen Registrierung.

Die für die Aufnahme des Massenspektrums benötigte Zeit ist in den beiden Fällen etwa gleich lang. Die zur weiteren Auswertung erforderliche

Zeit wird jedoch erheblich verkürzt und wird beim Analysieren einer großen Anzahl von Proben etwa ebenso lang wie die Aufnahmezeit werden können, und zwar 10 min.

Zusammenfassung

Apparatur und Analysengang für die massenspektrometrische Analyse von Gasgemischen mit bis zwanzig Komponenten unter Benutzung eines „analog-to-digital converter" und einer elektronischen Rechenmaschine werden beschrieben. Die Methode wird mit der normalen massenspektrometrischen Analyse mit photographischer Registrierung der Peaks verglichen, vor welcher sie bei gleicher Genauigkeit den Vorteil größerer Schnelligkeit hat.

Literatur

[1] Beyrich, W.: Erdöl u. Kohle **10**, 592 (1957). — [2] Dudenbostel, jr., B. F., and W. Priestley, jr.: Analyt. Chemistry **26**, 1275 (1954); vgl. diese Z. **145**, 272 (1955). — [3] Taubert, R.: Erdöl u. Kohle **10**, 516 (1957).

Dr. J. van Katwijk, Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam-Noord (Holland), Badhuisweg 3

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG. Ludwigshafen/Rh.

Auswertung, Fehler und Fehlerkritik bei physikalischen Analysen

Von

Hermann Kienitz

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Mai 1958)

Die physikalische Analyse hat als Bestimmungsverfahren die Aufgabe auf Grund physikalischer Eigenschaften die Zusammensetzung eines Mehrstoffgemisches zu bestimmen, wenn als Voraussetzung die physikalischen Eigenschaften der reinen Komponenten bekannt sind, die das Gemisch ausmachen. Derartige physikalisch-analytisch auswertbare Eigenschaften sind für die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie die Absorption, die Drehung, die Polarisation und andere. In Abhängigkeit eines Parameters, z. B. der Wellenlänge, stellen die physikalischen Eigenschaften Funktionen dar, die mehr oder minder substanzspezifisch sind. Für eine analytische Anwendung wählt man unter ihnen die aus, die möglichst wenig monoton sind, d. h. Maxima und Minima der physikalischen Eigenschaftsfunktion in Abhängigkeit eines Parameters, z. B. der Lichtabsorption als Funktion der Lichtwellenlänge

aufweisen. Die Aufklärung eines Zusammenhanges zwischen Eigenschaftsfunktion und Molekülstruktur gehört zum Arbeitsgebiet der Physik. Er ist in vielen Fällen theoretisch zu übersehen, wie etwa in der Molekülspektroskopie, wird jedoch meist an einer Vielzahl von Substanzen phänomenologisch und durch Analogieschlüsse aufgeklärt.

Die praktischen Ergebnisse dieser Arbeiten über den Zusammenhang zwischen physikalischer Eigenschaftsfunktion und Molekülstruktur bilden die Grundlagen für die qualitative physikalische Analyse oder die Strukturanalyse. Für die quantitative Analyse hingegen ist die Kenntnis dieser Zusammenhänge grundsätzlich nicht erforderlich, die einzig notwendige Bedingung einer zweckmäßigen Durchführung ist nur, daß sich die physikalischen Eigenschaftsfunktionen (z. B. Absorptionsspektren) der einzelnen Komponenten eines Substanzgemisches weitgehend voneinander unterscheiden, also möglichst substanzspezifisch sind. Je größer ihre Unterschiede sind, desto kleiner wird der Streubereich der Konzentrationsbestimmung für die einzelnen Komponenten.

Außer von einem Parameter P (z. B. der Wellenlänge) ist die physikalische Eigenschaftsfunktion im wesentlichen noch von der Zahl N der Moleküle, die bei ihrer Messung, etwa dem Absorptionsspektrum mit den elektromagnetischen Lichtwellen, in Wechselwirkung getreten sind, abhängig. Die Eigenschaft E ist als eine Funktion mehrerer Variabler zu schreiben:

$$E = f\,(P, N, p, t, \text{Raum, Apparatur})\,. \tag{1}$$

Zu den bereits genannten Parametern kommen noch Temperatur und Druck, die Geometrie des Raumes, in dem eine Wechselwirkung mit den Substanzmolekülen stattfindet, und schließlich die Meßapparatur selbst als eine oft reichlich komplizierte Funktion. Sie ergibt sich dadurch, daß praktisch nie die physikalische Eigenschaftsfunktion direkt erfaßt und damit gemessen wird, sondern der Ausschlag des Zeigers eines Meßinstrumentes oder die Auslenkung eines Schreibstiftes, der auf einem Papierstreifen in Abhängigkeit eines Parameters ein Bild der Eigenschaftsfunktion aufschreibt, also eine apparatebedingte Funktion der physikalischen Eigenschaft ist. In der physikalischen Meßtechnik fordert man einen definierten, möglichst allerdings linearen Zusammenhang zwischen Anzeige des Meßinstrumentes und physikalischer Eigenschaft. Er soll möglichst wenig, dann aber definiert von den anderen Variablen der Gesamtfunktion (1) abhängig sein.

Auf die meßtechnischen Grundlagen zu physikalisch-analytischen Arbeiten kann in der vorliegenden Arbeit im einzelnen nicht eingegangen werden, entschieden muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Apparatefunktion als Grundlage jeder analytischen Arbeit bekannt sein muß. Für relative Messungen an stets der gleichen Apparatur muß man

dafür sorgen, sie konstant zu halten, beim Vergleichen der Messungen von Apparatur zu Apparatur muß sie absolut bekannt sein.

Die Geometrie des Raumes, in dem eine physikalische Wechselwirkung mit Substanzmolekülen stattfindet, wird man möglichst einfach ausmeßbar, auf jeden Fall reproduzierbar wählen. Sie findet meist in Küvetten statt, die geometrisch Quader oder Zylinder sind, wie bei der Absorptions- oder Ramanspektroskopie, oder in kompliziert begrenzten Räumen, die unter sehr reproduzierbaren apparativen Bedingungen gehalten werden, wie bei der Massenspektrometrie, der Emissions- oder der Flammenspektroskopie.

Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaft von der Zahl der in physikalische Wechselwirkung getretenen Moleküle ist in erster Näherung für alle Emissionsvorgänge (Lichtemission, Ramanstreuung, auch ionisierende Crackung [Massenspektroskopie]) linear, für alle Absorptionsvorgänge (elektromagnetische und mechanische Wellen, sowie Korpuskeln [Elementarteilchen]) eine Exponentialfunktion (Lambert-Beersches Gesetz). Da die Wechselwirkungsvorgänge zumeist temperatur- und druckabhängig sind, müssen diese Variablen bei vergleichenden Messungen konstant gehalten werden. Gase zeigen bei allen Wechselwirkungsvorgängen eine starke Druckabhängigkeit für die physikalischen Eigenschaftsfunktionen, die stets berücksichtigt werden muß; bei Mehrkomponentenanalysen von Gasen ist bei vergleichenden analytischen Messungen auch bei gleichbleibendem Gesamtdruck zu messen.

Die allgemeine Gl. (1) läßt sich nach diesen Überlegungen zumeist in

$$E = \text{const}\, N \cdot f(P) \tag{2}$$

für die lineare Abhängigkeit zwischen Molekülzahl N und physikalischer Eigenschaft oder

$$\ln E = \text{const}\, N \cdot f(P) \tag{3}$$

für die exponentielle Abhängigkeit vereinfachen. Die physikalische Eigenschaftsfunktion E bzw. ihr Logarithmus ist eine substanzspezifische Funktion eines Parameters und proportional der Zahl der in physikalische Wechselwirkung getretenen Moleküle.

Für die physikalische Analyse eines Mehrkomponentensystemes werden, nachdem wie geschildert die Grundlagen für den Meßvorgang genau bekannt sind, die Eigenschaftsfunktionen der unverdünnten reinen Komponenten gemessen, anschließend unter gleichen Meßbedingungen die Eigenschaftsfunktion von Mischungen der Komponenten. Für ein Mehrkomponentensystem wird man annehmen können, daß sich die physikalischen Eigenschaftsfunktionen der einzelnen Komponenten zur Eigenschaftsfunktion der Mischung addieren, wobei x_1, x_2 . . . die Molenbrüche (bzw. Konzentrationen) der einzelnen Komponenten sind.

$$E_1 = f_1(P)\, x_1 \tag{4a}$$

$$E_2 = f_2(P)\, x_2 \tag{4b}$$

$$E_{\text{misch}} = f_1(P)\, x_1 + f_2(P)\, x_2 + \ldots\ldots + f_{ik}(P)\, x_i\, x_k\,. \tag{4c}$$

Zu der rein additiven Mischung kommt häufig noch ein allgemeines Glied $f_{ik}(P)\, x_i\, x_k$ hinzu, das summarisch alle Wechselwirkungen beschreibt, die zwischen den Komponenten $i, k \ldots\ldots$ etwa durch Dipolkräfte, Polarisation, Wasserstoffbrücken usw. auftreten können. Die reine Additivität oder ideale Superposition der Eigenschaftsfunktionen der Komponenten zur Eigenschaftsfunktion ihrer Mischung ist vor der rechnerischen Behandlung eines Mehrkomponentensystems stets zu prüfen. Abweichungen, die durch die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auftreten, sind in den nachfolgenden Betrachtungen zur Berechnung von Mehrkomponentensystemen nicht berücksichtigt. Die Auswertung und Fehlerbetrachtungen bei Mehrkomponentensystemen mit Wechselwirkungen unter den Komponenten sind einer späteren Arbeit vorbehalten.

Nach sorgfältiger Abschätzung möglicher Fehlerquellen läßt sich die quantitative Auswertung physikalisch-analytischer Meßdaten mit dem Ziel der Bestimmung der Konzentrationen der Komponenten eines Gemisches auf die Aufgabe der Lösung simultaner linearer Gleichungssysteme zurückführen. Die Zahl der Gleichungen, die gelöst werden müssen, richtet sich nach der Zahl der Unbekannten, d. h. nach der Zahl der Komponenten des Systems. Die Zahl der zur Rechnung erforderlichen Meßwerte der physikalischen Eigenschaftsfunktion ist mindestens gleich der Zahl der Komponenten. Aus (4c) ergibt sich für einzelne Meßwerte m_i

$$\begin{aligned}
m_1 &= f_1(P_1)\, x_1 + f_2(P_1)\, x_2 + f_3(P_1)\, x_3 \ldots\ldots \\
m_2 &= f_1(P_2)\, x_1 + f_2(P_2)\, x_2 + f_3(P_1)\, x_3 \ldots\ldots \\
m_3 &= f_1(P_3)\, x_1 + f_2(P_3)\, x_2 + f_3(P_3)\, x_3 \ldots\ldots \\
m_i &= f_1(P_i)\, x_1 + f_2(P_i)\, x_2 + f_3(P_1)\, x_3 \ldots\ldots + f_k(P_i)\, x_k
\end{aligned} \tag{5}$$

analog

$$E_{\text{misch}} = f_1(P)\, x_1 + f_2(P)\, x_2 + f_3(P)\, x_3 \ldots\ldots + f_k(P_i)\, x_k$$

$f_k(P_i)$ bedeutet dabei den Wert der Eigenschaftsfunktion $f(P)$ für die reine Komponente k an der Parameterstelle i (Abb. 1, S. 84). Vereinfacht kann für das Gleichungssystem (5) geschrieben werden, indem für $f_k(P_i) = a_{ik}$ gesetzt wird,

$$\begin{aligned}
a_{11}\, x_1 + a_{12}\, x_2 + a_{13}\, x_3 \ldots\ldots a_{1k}\, x_k &= m_1 \\
a_{21}\, x_1 + a_{22}\, x_2 + a_{23}\, x_3 \ldots\ldots a_{2k}\, x_k &= m_2 \\
a_{i1}\, x_1 + a_{i2}\, x_2 + a_{i3}\, x_3 \ldots\ldots a_{ik}\, x_k &= m_i\,.
\end{aligned} \tag{6}$$

Wie leicht zu übersehen ist, setzt sich das allgemeine lineare Gleichungssystem aus den für eine analytische Aufgabe bestimmter Komponenten unter Verwendung einer bestimmten physikalischen Eigenschaft stets gleichbleibenden Koeffizienten, der sogenannten Koeffizientenmatrix

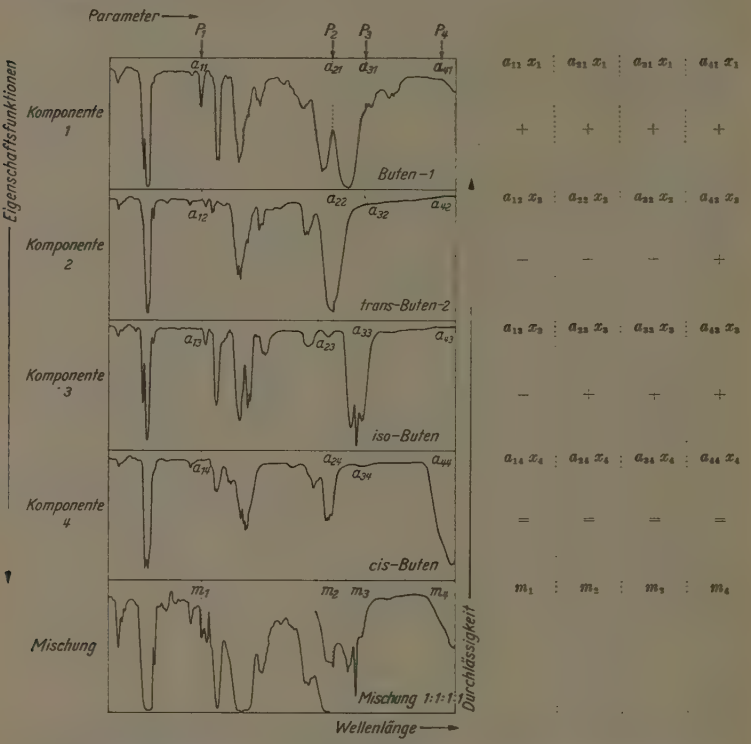


Abb. 1. Mehrkomponentenanalyse, gezeigt an dem Beispiel der Ultrarotabsorptionsspektren der isomeren Butene

$$\begin{array}{ll} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 = m_1 & 1{,}0000\,x_1 + 0{,}0768\,x_2 + 0.0780\,x_3 + 0{,}0906\,x_4 = m_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_{24}x_4 = m_2 & 0{,}1181\,x_1 + 1{,}0000\,x_2 + 0{,}0092\,x_3 + 0{,}1728\,x_4 = m_2 \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_{34}x_4 = m_3 & 0{,}1844\,x_1 + 0{,}0328\,x_2 + 1{,}0000\,x_3 + 0{,}0410\,x_4 = m_3 \\ a_{41}x_1 + a_{42}x_2 + a_{43}x_3 + a_{44}x_4 = m_4 & 0{,}0442\,x_1 + 0{,}0099\,x_2 + 0{,}0021\,x_3 + 1{,}0000\,x_4 = m_4 \end{array}$$

$\mathfrak{A}_{ik}$, den von Fall zu Fall sich je nach der gerade vorliegenden Analyse veränderlichen Meßwerten m_i, dem Meßwertvektor $\mathfrak{m}_i$ und den gesuchten Konzentrationen der Komponenten x_k, dem unbekannten Vektor $\mathfrak{x}_k$ zusammen. An Stelle (6) ergibt sich vereinfacht

$$\mathfrak{A}_{ik}\,\mathfrak{x}_k = \mathfrak{m}_i\,. \qquad (7)$$

Die Lösungsmöglichkeiten für simultane lineare Gleichungssysteme sollen hier nicht behandelt werden. Es sei vielmehr auf die mathematische Literatur verwiesen[1].

Hier sollen lediglich zwei unterschiedliche Wege der Lösung dargelegt werden, die sich praktisch im Laboratorium bewährt haben. Der eine Weg führt über Ziffern- oder Digital-Rechenmaschinen, der andere über Analogie-Rechenmaschinen.

Digital-Rechenmaschinen können in einfacher Ausführung Büromaschinen sein, die die vier Grundrechenarten bewältigen können oder auch Automaten mit elektronischen Recheneinheiten mit Lochkarten- oder Lochbandeingabe. Unabhängig von der Größe und dem Umfang der Rechenmittel bleibt der Lösungsweg für simultane lineare Gleichungssysteme der gleiche.

Eine Lösung des linearen Gleichungssystems (6) stellt das folgende System von Bestimmungsgleichungen für die x_k dar:

$$\begin{aligned} x_1 &= \alpha_{11}\, m_1 + \alpha_{12}\, m_2 + \alpha_{13}\, m_3 \ldots\ldots \alpha_{1i}\, m_i \\ x_2 &= \alpha_{21}\, m_1 + \alpha_{22}\, m_2 + \alpha_{23}\, m_3 \ldots\ldots \alpha_{2i}\, m_i \\ x_k &= \alpha_{k1}\, m_1 + \alpha_{k2}\, m_2 + \alpha_{k3}\, m_3 \ldots\ldots \alpha_{ki}\, m_i. \end{aligned} \tag{8}$$

An Stelle der Koeffizienten a_{ik} der Unbekannten x_k treten nun neue, aus den a_{ik} berechenbare, Koeffizienten α_{ik}, auf, mit denen die Meßwerte m_i multipliziert werden, um die Unbekannten x_k zu erhalten.

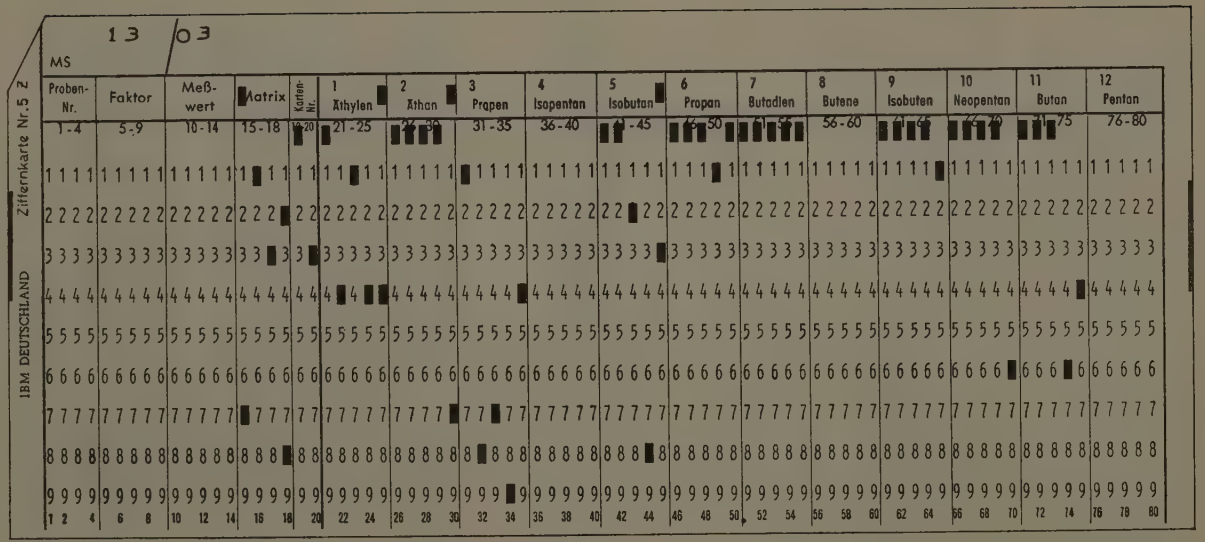
Löst man (7) nach $\mathfrak{x}_k$ auf, erhält man

$$\mathfrak{x}_k = \mathfrak{A}_{ik}^{-1}\, \mathfrak{m}_i\,. \tag{9}$$

Die neue Matrix $\mathfrak{A}_{ik}^{-1}$ ist zur $\mathfrak{A}_{ik}$ der Gleichungssysteme invers. Die Umrechnung der Koeffizientenmatrizen, die sogenannte Matrizeninvertierung, ist für kleine Matrizen bis zur Ordnung 5 noch relativ leicht mit Büromaschinen zu bewältigen, indem man nach Einsetzen der Zahlenwerte von a_{ik} das Gleichungssystem in bekannter Weise (Schulmathematik) nach den x_k auflöst. Die sich ergebenden Koeffizienten der m_i-Werte sind dann die Glieder der inversen Matrix. Für größere Matrizen empfiehlt es sich hingegen, automatische Rechenanlagen für die Invertierung heranzuziehen, da der Rechenaufwand etwa mit der 3. Potenz der Ordnung der Matrix ansteigt*.

Für eine analytische Aufgabe mit bestimmten Komponenten ergibt sich aus der Koeffizientenmatrix eine inverse Matrix $\mathfrak{A}_{ik}^{-1}$ und als Summenprodukt der Matrixelemente α_{ki} mit den Meßwerten m_i ergeben sich die Konzentrationen x_k [vgl. (8)]. Diese Rechnung ist ohne

* Die Invertierung kann als Rechenauftrag von einem der Rechenzentren (z. B. IBM, Bull, Remington Rand, ...) durchgeführt werden.



Ausgangswerte	f	m_i	α_{1i}	α_{2i}	α_{3i}	α_{4i}	α_{5i}	α_{6i}	α_{7i}	α_{8i}	α_{9i}	α_{10i}	α_{11i}	α_{12i}
Rechenvorgang							$f \cdot \alpha_{5i} \cdot m_i$							
Ergebnis je Karte			$f\,\alpha_{1i}\,m_i$	$f\,\alpha_{2i}\,m_i$	$f\,\alpha_{3i}\,m_i$	$f\,\alpha_{4i}\,m_i$	$f\,\alpha_{5i}\,m_i$	$f\,\alpha_{6i}\,m_i$	$f\,\alpha_{7i}\,m_i$	$f\,\alpha_{8i}\,m_i$	$f\,\alpha_{9i}\,m_i$	$f\,\alpha_{10i}\,m_i$	$f\,\alpha_{11i}\,m_i$	$f\,\alpha_{12i}\,m_i$

Abb. 2. Lochkarte zur Rechnung massenspektrometrischer Analysen. Erläuterungen: 1. Faktor: Tagesempfindlichkeit des Massenspektrometers, bezogen auf gleichen Einlaßdruck. 2. Matrix: Bezeichnung der Rechenmatrix. 3. Kartennummer: Nummer der Karte im Kartensatz, zugleich i-Nummer des Meßwertes m_i

Schwierigkeiten mit Büromaschinen, zweckmäßiger aber für größere Matrizen mit Lochkarten durchzuführen. Abb. 2 zeigt als Beispiel das Rechenschema für die Auswertung von Massenspektren. Zu jeder Analyse gehört ein für die gleiche Analysenaufgabe gleicher Kartensatz, in den die Werte der inversen Matrix eingestanzt sind. In die einzelnen Karten eines Satzes werden dann die Meßwerte der jeweiligen Analyse in gleichbleibender Reihenfolge mit der Analysennummer eingelocht. Die Rechenmaschine hat nun die Aufgabe, die Meßwerte m_i jeder Karte mit den Koeffizienten α_{ik}, die in sie eingelocht sind, zu multiplizieren und die gebildeten Produkte von Karte zu Karte zu addieren. Als Resultat ergeben sich die x_k-Werte, d. h. die gesuchten Konzentrationen für die einzelnen Komponenten. Die Zahlenwerte werden als Ergebnisse sogleich in eine Tabelle geschrieben (Abb. 3). Als Maschinen werden für die Rechnung des Matrix ×

Abb. 3. Tabellierung massenspektrometrischer Analysen durch eine Lochkarten-Tabelliermaschine

Vektor-Produktes der Bull Elektronenrechner Gamma 3 und die Bull Tabelliermaschine Type 60.10 verwendet*.

Der andere mögliche Weg zur Lösung simultaner linearer Gleichungssysteme geschieht unter Verwendung von Analogie-Rechenmaschinen. Sie sind für eine bestimmte Rechenaufgabe gebaut oder aus Bauelementen

Abb. 4. Electrical Computer der Consolidated Electrodynamics Corporation, Pasadena, zur Lösung linearer Gleichungssysteme

zusammengeschaltet. Die Zahlen, mit denen zur Lösung der Gleichungssysteme gerechnet werden soll, werden physikalischen Größen (z. B. elektrischen) analog gesetzt, die durch eine physikalische Meßaufgabe miteinander verknüpft sind. Diese Meßaufgabe ist analog der mathematischen Aufgabe aufgebaut, d. h. ihre numerische Durchrechnung würde im vorliegenden Falle ebenfalls zu linearen Gleichungen führen. Dies ist bei einem elektrischen Netzwerk der Fall.

Abb. 4 zeigt einen derartigen Analogierechner, den Electrical Computer der Consolidated Electrodynamics Corporation (CEC), Pasadena,

* In entsprechender Weise lassen sich für die Rechnung auch Maschinen anderer Firmen (IBM, Remington Rand . . .) verwenden.

der sich bei der Lösung bis zu 12 Gleichungen mit 12 Unbekannten bestens bewährt hat. Auf einer Trommel, die mit einem Handrad gedreht werden kann, befinden sich konzentrisch 12×12 Potentiometer angebracht, die die a_{ik}-Werte einzustellen gestatten, sowie weitere 12 Potentiometer für die m_i-Werte. Elektrisch werden die a_{ik}-Werte als Spannung in das Netzwerk, die m_i-Werte als Ströme und die Unbekannten x_k-Werte werden dann als die Leitwerte (reziproke Widerstände) der n-fachen Kirchhoffschen Stromverzweigung gesucht ($n = i = k$). Das Einstellen der x_k-Werte erfolgt nicht automatisch, sondern durch schrittweise Iteration. Je nach der Konvergenz der Iterationsschritte benötigt man zur Lösung von 6 Gleichungen bis zu etwa 10 min, für 12 Gleichungen bis zu 25 min. Die Konvergenz richtet sich nach der Matrix $\mathfrak{A}_{ik}$, sie ist sehr gut, wenn die Diagonalwerte der Matrix $a_{11}, a_{22}, a_{33} \ldots\ldots$ größer sind als jeder andere Wert der Matrixzeile und wenn das dreieckige Matrixfeld über der Diagonalen mit möglichst kleinen Werten, am besten Nullen, belegt ist. Besonders ungünstig für die Konvergenz sind Werte in dem dreieckigen Feld über der Diagonalen von der Größenordnung der Diagonalwerte der gleichen Spalte.

Sowohl mit Bürorechenmaschinen, wie mit Maschinenlochkarten lassen sich nach einmaliger Invertierung der Matrix einer bestimmten Analysenaufgabe mit bestimmten Komponenten, als auch mit dem Analogrechner lineare Gleichungssysteme für die Lösung physikalisch-analytischer Mehrkomponentenanalysen verwenden. Die Invertierung der Matrix muß neu erfolgen, wenn zusätzliche Komponenten in das Schema aufgenommen oder auch Komponenten weggelassen werden und wenn sich die Matrixwerte infolge Neujustierung des Meßgerätes geändert haben (Änderung des Spaltprogrammes bei Spektrographen, neuer Heizfaden in der Ionenquelle des Massenspektrometers). Eine Korrektur der inversen Matrix kann auch ohne eine völlige Neuberechnung erfolgen[2].

Bei der Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten eines Analysengemisches aus den Meßwerten ergibt sich, insbesondere bei der Bearbeitung von Massenspektren, ein beträchtlicher Nachteil, der darin besteht, daß man das Vorhandensein von Fremdkomponenten, die nicht im Komponentenschema enthalten sind, bei der Routinerechnung nicht merkt. Die Massenspektren sind auch nicht genügend substanzspezifisch, als daß sich unerwartete Komponenten stets markant im Spektrum ausprägen würden. Es entstehen Fehlergebnisse, wie sie in Tab. 1 (S. 90) für zwei Analysen aufgeführt sind. Die Rechenmatrix 04 ist einer Analyse, die Propin (z. B. 2%) enthält, gewachsen und erzielt die erwarteten Sollwerte, während die Rechenmatrix 02 beträchtliche Unterschiede zu den Sollwerten ergibt und Propin nicht berücksichtigt. Beide Ergebnisse scheinen ohne Kenntnis der Sollwerte richtig zu sein, weil

sich kein ins Gewicht fallender Konzentrationswert negativ errechnet hat. Dieses nicht hinreichende Kriterium stellt sonst stets eine Warnung für die Richtigkeit der Rechnung und zumeist den Hinweis auf Fremdkomponenten dar. Zur allgemeinen Kontrolle auf Fremdsubstanzen hat sich folgender Weg als sehr einfach durchführbar erwiesen. Neben der Berechnung der Konzentrationen der Komponenten eines Gemisches werden eine Anzahl zusätzlicher Meßwerte, die nicht für die Rechnung verwendet worden sind, rückwärts aus den Konzentrationen berechnet.

Tabelle 1. *Massenspektren von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen, ausgewertet mit zwei verschiedenen Rechenmatrizen (Modellrechnung)*

	Analyse 1			Analyse 2		
	Soll	Ergebnis		Soll	Ergebnis	
		Matrix 04	Matrix 02		Matrix 04	Matrix 02
Äthan	17,0	17,0	17,0	7,0	7,0	7,0
Äthylen	33,0	33,0	34,9	11,0	11,0	12,9
Propan	9,0	9,0	9,0	15,0	15,0	15,0
Propen	18,0	18,0	18,5	30,0	30,0	30,5
Propin	2,0	2,0		2,0	2,0	
Butan	2,0	2,0	2,1	3,0	3,0	3,1
Isobutan	1,0	1,0	0,4	2,0	2,1	1,4
Butene + Isobuten	6,0	6,0	5,1	12,0	12,0	11,0
Butadien	3,0	3,0	3,2	5,0	5,0	5,2
Pentan	1,0	1,0	0,0	2,0	2,0	0,9
Isopentan	0,5	0,5	2,9	1,0	1,0	3,5
Neopentan	0,5	0,5	—0,1	0,5	0,5	—0,1
Pentene	3,0	3,0	2,7	6,0	6,0	5,6
Pentadien	2,0	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5

Die Koeffizientenmatrix der reinen Komponente k wird nicht nur für i-Parameterstellen, in der Massenspektrometrie i-Massenzahlen, sondern für $i + j$-Stellen aufgestellt. Mit der quadratischen Matrix $\mathfrak{A}_{ik}$ werden, wie oben geschildert, die x_k-Werte aus den m_i-Werten errechnet, die rechteckige Matrix $\mathfrak{A}_{jk}$ dient zur Kontrolle. Mit den Konzentrationen x_k multipliziert, ergeben die a_{jk}-Werte die nicht für die Rechnung benutzten m_j-Werte. Ein Vergleich dieser rückgerechneten Werte mit den gemessenen Werten gibt bei Gleichheit, daß ein Verdacht auf Fremdkomponenten unbegründet ist, bei Ungleichheit über bestimmte Toleranzwerte, daß das Matrix-Rechenschema der Analyse nicht gewachsen ist.

Tab. 2 zeigt das Ergebnis der Kontrollrechnung für die in Tab. 1 angegebenen Analysen. Die jeweils erste Spalte von Analyse 1 bzw. 2 gibt die gemessenen Werte, die jeweils zweite und fünfte Spalte die rückgerechneten Meßwerte. Die jeweils dritte und sechste Spalte enthält die relativen Abweichungen, die für die Matrix 04 stets unter 0.5%, für die

Matrix 02 bis zu fast 25% betragen. Die vierte und siebente Spalte gibt die relativen Abweichungstoleranzen, oberhalb derer der Verdacht auf Fremdsubstanzen besteht. Die Errechnung der Toleranzen, die sich aus den statistischen Meßwertschwankungen ergibt, wird später noch behandelt.

Für die Routinearbeit muß diese Kontrollrechnung möglichst einfach durchzuführen sein. Sie wird mit Maschinenlochkarten wie die Konzentrationen aus den Meßwerten gerechnet, nur wird die inverse Matrix durch eine andere diesem Rechenvorgang entsprechende ersetzt. Wie oben bereits ausgeführt, gibt das Summenprodukt der x_k-Werte mit den zusätzlichen Koeffizientenwerten a_{jk} der Reinkomponenten die nicht für die Rechnung verwendeten Kontrollwerte m_j. Es ist

$$\mathfrak{A}_{jk}\,\mathfrak{x}_k = \mathfrak{m}_j \qquad (10)$$

nach (9) ist

$$\mathfrak{x}_k = \mathfrak{A}_{ik}^{-1}\,\mathfrak{m}_i$$

wonach sich

$$\mathfrak{m}_j = \mathfrak{A}_{jk} \cdot \mathfrak{A}_{ik}^{-1} \cdot \mathfrak{m}_j = \mathfrak{M}_{ji}\,\mathfrak{m}_i \qquad (11)$$

Tabelle 2. *Kontrollrechnung an zwei gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen, ausgewertet mit zwei verschiedenen Rechenmatrizen*

Massenzahl	Analyse 1							Analyse 2						
	Peakhöhen gemessen	Matrix 04 Peakhöhen			Matrix 02 Peakhöhen			Peakhöhen gemessen	Matrix 04 Peakhöhen			Matrix 02 Peakhöhen		
		gerechnet	relative Abweichung	Toleranzgrenzen	gerechnet	relative Abweichung	Toleranzgrenzen		gerechnet	relative Abweichung	Toleranzgrenzen	gerechnet	relative Abweichung	Toleranzgrenzen
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
14	01066	01067	0,09	1,18	01118	4,88	0,89	00837	00839	0,24	1,18	00890	6,33	0,89
27	10110	10110	—	0,63	09990	1,19	0,43	09158	09158	—	0,63	09040	1,29	0,43
28	13213	13213	—	1,18	13279	0,50	1,01	07859	07857	0,03	1,18	07924	0,83	1,01
37	00945	00945	—	0,63	00874	7,51	0,80	01507	01504	0,20	0,63	01438	4,58	0,80
38	01337	01337	—	0,44	01270	5,01	0,58	02145	02146	0,05	0,44	02080	3,03	0,58
39	05483	05485	0,04	0,33	05482	0,02	0,33	09100	09102	0,02	0,33	09100	—	0,33
41	06370	06372	0,03	0,33	06368	0,03	0,33	11208	11212	0,04	0,33	11204	0,04	0,33
51	00288	00289	0,35	0,39	00268	6,94	0,50	00502	00501	0,20	0,39	00482	3,98	0,50
53	00713	00712	0,14	1,12	00538	24,54	1,06	001171	001172	0,09	1,12	00999	14,69	1,06
69	00026	00026	—	0,39	00031	19,23	0,35	00043	00043	—	0,39	00047	9,30	0,35

ergibt. Die Koeffizientenmatrix $\mathfrak{A}_{jk}$ wird mit der inversen Matrix $\mathfrak{A}_{ik}^{-1}$, die zur Errechnung der x_k dient, multipliziert und gibt die neue Matrix $\mathfrak{M}_{ji}$, mit der nach dem gleichen Schema unter Verwendung der oben geschilderten Lochkarten gerechnet wird (Abb. 5).

Bei der bisher geschilderten Auswertung physikalischer Eigenschaften für Analysen wird der Aussageinhalt des gemessenen Materials nur zum kleinsten Teil für die Rechnung verwendet. So werden beispielsweise von einem UR- oder UV-Spektrum nur soviele Meßpunkte zur Rechnung herangezogen, wie Unbekannte in dem System als gesuchte Konzentrationen vorliegen. Eine Verbesserung der Auswertung läßt sich erreichen, indem man mehr und zwar möglichst viele Meßpunkte zur Rechnung heranzieht. Derartig überbestimmte Gleichungssysteme werden mit Hilfe der sogenannten Ausgleichsrechnung durch Einführung einer Minimalbedingung gelöst. Während für eine Gleichheit der Zahl der Komponenten und der Zahl der Meßwerte

$$\mathfrak{A}_{ik} \cdot \mathfrak{x}_k - \mathfrak{m}_i = 0 \qquad \text{[vgl. (7)]} \tag{12}$$

ist, ergibt sich für ein überbestimmtes System

$$\mathfrak{A}_{jk} \cdot \mathfrak{x}_k - \mathfrak{m}_j = \mathfrak{f}_j \tag{13}$$

wobei $\mathfrak{f}'_j\, \mathfrak{f}_j$ eine Minimum wird. Es wird nun die Lösung des Gleichungssystemes gesucht, für die die Summe der quadratischen Abweichungen $\mathfrak{f}'_j\, \mathfrak{f}_j$ aller Meßwerte von der Lösungsfunktion mit dem Parameter x_k ein Minimum wird, d. h.

$$\frac{\partial\, \mathfrak{f}'\mathfrak{f}}{\partial\, \mathfrak{x}_k} = 0\,. \tag{14}$$

Setzt man (13) in (14) ein, ergibt sich

$$\frac{\partial\, \mathfrak{f}'\mathfrak{f}}{\partial\, \mathfrak{x}_k} = \frac{\partial\, (\mathfrak{A}'_{jk} \cdot \mathfrak{x}'_k - \mathfrak{m}'_j)\, (\mathfrak{A}_{jk} \cdot \mathfrak{x}_k - \mathfrak{m}_j)}{\partial\, \mathfrak{x}_k} = 0\,. \tag{15}$$

Nach der partiellen Differenzierung erhält man

$$\mathfrak{A}'_{jk} \cdot (\mathfrak{A}_{jk} \cdot \mathfrak{x}_k - \mathfrak{m}_j) = 0 \tag{16}$$

bzw.

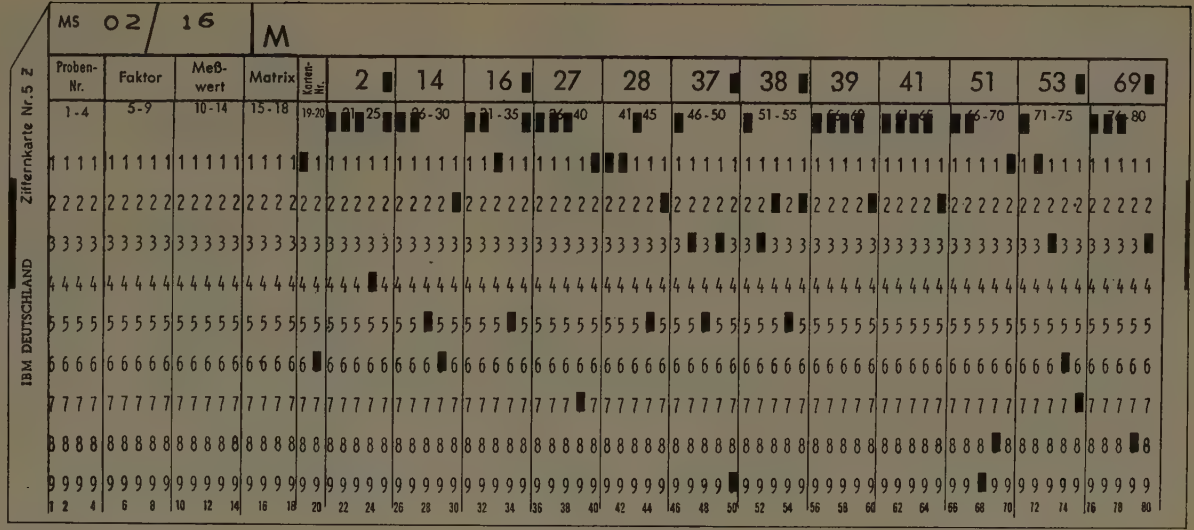
$$\mathfrak{A}'_{jk}\, \mathfrak{A}_{jk}\, \mathfrak{x}_k - \mathfrak{A}'_{jk}\, \mathfrak{m}_j = 0 \tag{17}$$

oder wenn man $\mathfrak{A}'_{jk}\, \mathfrak{A}_{jk} = \mathfrak{N}_{jk}$ setzt

$$\mathfrak{N}_{jk}\, \mathfrak{x}_k - \mathfrak{A}'_{jk}\, \mathfrak{m}_j = 0\,. \tag{18}$$

Aufgelöst nach $\mathfrak{x}_k$ ergibt sich

$$\mathfrak{x}_k = \mathfrak{N}_{ik}^{-1} \cdot \mathfrak{A}'_{jk} \cdot \mathfrak{m}_j = \mathfrak{M}_{jk}\, \mathfrak{m}_j\,. \tag{19}$$



Ausgangswerte f m_i Werte der Matrix $\mathfrak{M}\,ji$

Rechenvorgang $f \cdot m_{ji} \cdot m_i$

Ergebnis pro Karte $f\,m_{1i}\,m_i$ $f\,m_{2i}\,m_i$ $f\,m_{3i}\,m_i$ $f\,m_{4i}\,m_i$ $f\,m_{5i}\,m_i$ $f\,m_{6i}\,m_i$ $f\,m_{7i}\,m_i$ $f\,m_{8i}\,m_i$ $f\,m_{9i}\,m_i$ $f\,m_{10i}\,m_i$ $f\,m_{11i}\,m_i$ $f\,m_{12i}\,m_i$

Abb. 5. Lochkarte zur Rückrechnung nicht für die Auswertung massenspektrometrischer Analysen benutzter Peaks

Sieht man von der Zwischenrechnung im einzelnen ab, so hat man wie bei der Lösung nicht überbestimmter linearer Gleichungssysteme wiederum die Meßwerte m_j mit einer Matrix $\mathfrak{M}_{jk}$ zu multiplizieren und erhält die gesuchten Konzentrationen x_k. Die Rechenmatrix $\mathfrak{M}_{jk}$ gewinnt man aus der Koeffizientenmatrix. Ihre transponierte Form $\mathfrak{A}'_{jk}$ wird mit der Ausgangsform $\mathfrak{A}_{jk}$ multipliziert

$$\begin{pmatrix} a_{11}\,a_{21}\,a_{31}\cdots a_{j1} \\ a_{12}\,a_{22}\,a_{32}\cdots a_{j2} \\ a_{13}\,a_{23}\,a_{33}\cdots a_{j3} \\ \vdots\;\vdots\;\vdots\;\;\vdots \\ a_{1k}\,a_{2k}\,a_{3k}\cdots a_{jk} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{11}\,a_{12}\,a_{13}\cdots a_{1k} \\ a_{21}\,a_{22}\,a_{23}\cdots a_{2k} \\ a_{31}\,a_{32}\,a_{33}\cdots a_{3k} \\ \vdots\;\vdots\;\vdots\;\;\vdots \\ a_{j1}\,a_{j2}\,a_{j3}\cdots a_{jk} \end{pmatrix}. \qquad (20)$$

Man erhält eine neue Matrix $\mathfrak{N}_{jk}$, die invertiert und nun nochmals mit $\mathfrak{A}'_{jk}$ multipliziert wird. Die nun errechnete Matrix $\mathfrak{M}_{jk}$ ist die Rechenmatrix.

Der Fortschritt dieser Rechenmethode, die von einem umfangreicheren Informationsinhalt ausgeht, sei an einem Beispiel aus der UV-Spektroskopie dargelegt.

Ein Gemisch von drei aromatischen Dicarbonsäuren A, B und C soll analysiert werden. Für das Meßinstrument (Spektralphotometer) sei ein relativer Streubereich von $\pm\,1{,}0\,\%$ des Meßwertes angenommen. Für eine Vielzahl von Analysen verschiedenartigster Zusammensetzung ergeben sich unter diesen Voraussetzungen für die Komponenten A, B, C folgende mittlere relative Fehler der Konzentration

$$x_A \pm 8{,}3\,\% \qquad x_B \pm 7{,}3\,\% \qquad x_C \pm 0{,}9\,\%\,,$$

wenn von drei Meßwerten ausgehend ohne die Minimalbedingung gerechnet worden ist. Rechnet man mit Minimalbedingung von 6 Meßwerten ausgehend, verbessern sich die mittleren Relationsfehler zu

$$x_A \pm 7{,}3\,\% \qquad x_B \pm 3{,}8\,\% \qquad x_C \pm 0{,}9\,\%\,.$$

Das gewählte Beispiel, das keineswegs optimal ist, soll zeigen, daß im Falle einer ohnehin günstigen Eigenschaftsfunktion für C nichts zu gewinnen ist und eine sehr ungünstige Funktion wie für A nur wenig zu bessern ist. In der UV-Spektroskopie, besonders aber in der UR-Spektroskopie, die viel stärker gegliederte Spektren aufweist, sind recht positive Vorteile zu gewinnen.

Die Ausgleichsrechnung erlaubt nicht nur ein Vermindern der relativen Fehler der Konzentrationen eines Mehrkomponentengemisches, sie gestattet auch Fremdkomponenten in einem Analysensystem zu erkennen. Für die Lösung eines überbestimmtem Gleichungssystems ist die

Bedingung gemacht, daß die Summe der quadratischen Abweichungen $\mathfrak{f}' \mathfrak{f}$ ein Minimum wird. Für ein ideales System, bei dem durch das Meßinstrument die Meßwerte nicht verfälscht sind, ist die Summe der Abweichungsquadrate gleich Null. In der Praxis weisen jedoch alle Meßwerte eine Standardabweichung auf, wodurch die Summe der Abweichungsquadrate nicht Null sein kann. Befindet sich hingegen in einem Rechensystem eine Fremdkomponente, so weicht die Summe erheblich von Null ab. Als Toleranzwert für das Erkennen einer Fremdkomponente ergibt sich der Wert, der sich durch Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung der Meßwerte ergibt. Für das oben erwähnte Beispiel der drei aromatischen Dicarbonsäuren beträgt die relative Toleranzgrenze (Verhältnis der Abweichung zur Größe des Meßwertes $\times$ 100) für das Erkennen einer Fremdkomponente für die sechs Auswertestellen bei 0,3% Meßfehler des Analyseninstrumentes:

0,07%
0,15%
0,43%
0,01%
0,09%
0,09%.

Befindet sich eine Fremdkomponente, z. B. nur 1% einer Monocarbonsäure in dem System, dann betragen die relativen Abweichungen an den gleichen Auswertestellen:

0,15
0,76
1,12
0,05
0,12
0,18.

Sie liegen im Mittel um mehr als das Dreifache über den Toleranzwerten und können einwandfrei das Vorhandensein einer Fremdkomponente anzeigen.

Die Berechnung der Abweichung $\mathfrak{f}_j$ geht aus von (13)

$$\mathfrak{f}_j = \mathfrak{A}_{jk} \cdot \mathfrak{x}_k - \mathfrak{m}_j$$

aus (19) wird $\mathfrak{x}_k = \mathfrak{M}_{jk} \cdot \mathfrak{m}_j$ eingesetzt und man erhält

$$\mathfrak{f}_j = \mathfrak{A}_{jk} \cdot \mathfrak{M}_{jk} \cdot \mathfrak{m}_j - \mathfrak{m}_j \qquad (21)$$

oder

$$\mathfrak{f}_j = \mathfrak{F}_{jk}\, \mathfrak{m}_j - \mathfrak{m}_i \qquad (21\,a)$$

und schließlich

$$\mathfrak{f}_j = (\mathfrak{F}_{jk} - \mathfrak{E})\, \mathfrak{m}_j \ . \qquad (22)$$

Das Produkt der Rechenmatrix der Fehlerrechnung $\mathfrak{M}_{jk}$ mit der Koeffizientenmatrix $\mathfrak{A}_{jk}$ wird $\mathfrak{F}_{jk}$ bezeichnet. Um wieder auf ein Matrix-$\times$-Vektor-Produkt zu kommen, das ohne Mühe mit den Lochkarten wie alle übrigen Aufgaben gerechnet werden kann, klammert man $\mathfrak{m}_j$ aus und erhält als Rechenmatrix eine Differenz der Abweichungsmatrix $\mathfrak{F}_{jk}$ und der Einheitsmatrix $\mathfrak{E}$. Praktisch heißt dies, daß die Diagonalwerte der Abweichungsmatrix um 1 verkleinert werden, um zur Rechenmatrix $(\mathfrak{F} - \mathfrak{E})$ für die Abweichungen zu kommen.

Abschließend sollen noch die Fehler diskutiert werden, mit denen die Angaben der Konzentrationen eines Vielkomponentengemisches behaftet sind, wenn man annimmt, daß das Meßinstrument eine konstante relative Standardabweichung hat. Die Größe dieser Fehler läßt sich nicht ohne weiteres überschauen, da sie sehr stark von den Koeffizienten a_{ik} der Matrix abhängig ist und damit für ein Analysenschema von Substanz zu Substanz sehr unterschiedlich ist. Die Fehlerbetrachtungen werden im folgenden für die Massenspektrometrie angestellt, gelten aber entsprechend auch für alle anderen physikalisch-analytischen Methoden. Nach (8) errechnet sich die Konzentration einer Komponente x_k eines Mehrkomponentengemisches als Produktsumme aus den Koeffizienten α_{ki} der inversen Koeffizientenmatrix und den Meßwerten m_i

$$x_k = \sum_1^i \alpha_{ki} m_i \ . \tag{23}$$

Die Meßwerte mögen die Standardabweichung Φ_i haben, dann beträgt die Standardabweichung der Konzentrationen der Komponenten F_k nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung

$$F_k = \sqrt{\sum_1^i \alpha_{ki}^2 \Phi_i^2} \ . \tag{24}$$

Da angenommen wird, daß alle Meßwerte die gleiche relative Standardabweichung φ haben, vereinfacht sich der Ausdruck (23) zu

$$F_k = \varphi \sqrt{\sum_1^i \alpha_{ki}^2 \cdot m_i^2} \ . \qquad (\Phi_i = m_i \cdot \varphi) \tag{25}$$

Für reine Komponenten ist die Fehlerrechnung aufgestellt worden. Sie ist in Tab. 3 wiedergegeben. Betrachtet man die erste Spalte für Äthan, so besagt sie, daß 100% Äthan mit einem Fehler von $\pm$ 0,33, aber auch Äthylen mit $\pm$ 0,25% gefunden wird, d. h. obwohl reines Äthan zur Messung gelangte, werden 0,25% Äthylen im ungünstigsten Falle gefunden. Die Erfassungsgrenze für Äthylen neben Äthan beträgt demnach 0,25%. Dieser Wert ergibt sich ausschließlich durch Fehlerfortpflanzung des statistischen Meßfehlers des Massenspektrometers. Die Spalte der

Butene oder des Isobutylens zeigt ebenfalls einige interessante Ergebnisse. Während sie selbst als Reinkomponenten mit 100 $\pm$ 1,7% bzw. 100 $\pm$ 1,5% gefunden werden, findet sich im ungünstigsten Falle noch $\pm$ 0,25% Äthylen und $0{,}4_4$ Propylen (bzw. $0{,}2_2$ u. $0{,}44_3$%) sowie 1,5% bzw. 1,7% Isobutylen bzw. Butene. Daraus sieht man, daß trotz der sehr hohen Meßgenauigkeit des Massenspektrometers von $0{,}3_3$% Aussagen über Verunreinigungen in reinen Komponenten, insbesondere mit niedrigerem Molekulargewicht als die Hauptkomponente mit großer Vorsicht zu machen sind. Komponenten, wie Äthan, Propan, Butan, Butadien sind sehr wenig störanfällig, während Äthylen, Propen, die Butene und Isobutylen hingegen sehr störanfällig sind. Berechnet man die Butene und Isobutylen als Summe, dann ist der Fehler für diese Summe annähernd gleich der Differenz der Fehler für die einzelnen Komponenten.

Die Berechnung der Fehler der Konzentra-

Tabelle 3

	Äthan	*Äthylen*	*Propan*	*Propen*	*Butan*	*Isobutan*	*Butene*	*Isobuten*	*Butadien*	*Pentan*	*Isopentan*	*Neopentan*
	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%	± F%
Äthan	$0{,}3_3$		$0{,}0_4$	$0{,}0_2$	$0{,}0_3$	$0{,}0_2$	$0{,}0_1$	$0{,}0_1$		$0{,}0_3$	$0{,}0_2$	$0{,}0_3$
Äthylen	$0{,}2_5$	$0{,}3_3$	$0{,}0_3$	$0{,}0_9$	$0{,}0_6$	$0{,}0_6$	$0{,}2_5$	$0{,}2_2$	$0{,}1_4$	$0{,}0_9$	$0{,}0_9$	$0{,}0_9$
Propan			$0{,}3_4$	$0{,}0_0$	$0{,}0_8$	$0{,}0_9$	$0{,}0_0$	$0{,}0_0$		$0{,}0_9$	$0{,}0_5$	$0{,}0_0$
Propen			$0{,}0_5$	$0{,}2_2$	$0{,}1_0$	$0{,}2_1$	$0{,}4_4$	$0{,}4_3$	$0{,}0_7$	$0{,}2_0$	$0{,}2_5$	$0{,}1_5$
Butan			$0{,}0_3$	$0{,}0_3$	$0{,}4_3$	$0{,}1_5$	$0{,}0_3$	$0{,}0_3$	$0{,}0_1$	$0{,}1_4$	$0{,}1_0$	$0{,}3_3$
Isobutan			$0{,}1_1$	$0{,}1_4$	$0{,}5_9$	$0{,}5_2$	$0{,}1_7$	$0{,}1_4$	$0{,}0_3$	$0{,}6_3$	$0{,}3_9$	$0{,}3_3$
Butene			$0{,}0_7$	$0{,}3_7$	$0{,}2_2$	$0{,}3_4$	$1{,}7_0$	$1{,}5_1$	$0{,}2_1$	$0{,}6_7$	$0{,}6_6$	$0{,}4_8$
Isobuten			$0{,}0_9$	$0{,}5_1$	$0{,}3_4$	$0{,}4_7$	$1{,}7_3$	$1{,}5_7$	$0{,}1_9$	$0{,}8_1$	$0{,}7_9$	$0{,}4_3$
Butadien				$0{,}0_0$	$0{,}0_0$	$0{,}0_0$	$0{,}0_4$	$0{,}0_3$	$0{,}3_3$	$0{,}0_1$	$0{,}0_1$	$0{,}0_1$
Pentan			$0{,}0_4$	$0{,}2_4$	$0{,}1_6$	$0{,}2_1$	$0{,}3_0$	$0{,}3_9$	$0{,}0_4$	$0{,}5_1$	$0{,}3_4$	$0{,}0_9$
Isopentan			$0{,}1_0$	$0{,}5_5$	$0{,}3_7$	$0{,}4_9$	$0{,}0_8$	$0{,}6_8$	$0{,}1_1$	$0{,}7_3$	$0{,}6_7$	$0{,}2_1$
Neopentan			$0{,}0_2$	$0{,}1_3$	$0{,}0_8$	$0{,}1_1$	$0{,}1_7$	$0{,}1_7$	$0{,}0_3$	$0{,}1_7$	$0{,}1_9$	$0{,}3_5$

tionen der Komponenten eines Mehrstoffsystems aus den Meßfehlern erfolgte über Maschinenlochkarten mit dem Elektronenrechner Bull Gamma 3 mit angeschlossener Tabelliermaschine. In die einzelnen Lochkarten waren die α_{ki}-Werte der inversen Matrix $\mathfrak{A}_{ik}^{-1}$ und die Meßwerte m_i eingelocht. Ausgehend von diesen Werten wurden zunächst die Produkte $\alpha_{ki}\, m_i$, dann ihre Quadrate $\alpha_{ki}^2\, m_i^2$ und schließlich die Summen über die i gebildet. Die Wurzeln aus diesen Summen wurden durch Interation berechnet. In entsprechender Weise sind die Schranken für das Abschätzen des Vorhandenseins von Fremdkomponenten (vgl. S. 95, Zeile 15—20) bestimmt worden.

Zusammenfassung

Die quantitative Auswertung physikalisch-analytischer Meßdaten, mit dem Ziel der Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in einer Probe, führt stets zur Aufgabe der Lösung simultaner linearer Gleichungssysteme. Die Zahl der Gleichungen, die gelöst werden müssen, richtet sich nach der Zahl der Unbekannten; die Zahl der zur Rechnung erforderlichen Meßwerte ist mindestens gleich der Zahl der Unbekannten. Linearität der Gleichungssysteme ist gegeben, wenn die Konzentrationsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaft, die zur Analyse herangezogen wird, linear und die Superposition der physikalischen Eigenschaften mehrerer Komponenten rein additiv sind. Dies ist, von Sonderfällen abgesehen, zumindest in erster Näherung meist der Fall.

Die Lösung linearer Gleichungssysteme ist mit Bürorechenmaschinen oder Rechenautomaten sowie mit Analogierechnern in Netzwerkschaltung möglich. Für routinemäßige Rechnungen mit gleichartigen Koeffizientenmatrizen, wie sie bei massenspektrometrischen Analysen anfallen, bewährt sich die Lösung mit einem Elektronenrechner und Lochkarten. Die Koeffizientenmatrizen der verschiedenen analytischen Aufgaben werden invertiert und mit Lochkarten wird die Multiplikation der inversen Matrix mit dem Meßwertvektor ausgeführt, die zum Vektor der gesuchten Konzentrationen führt.

Bei dieser Auswertung physikalischer Eigenschaften für Analysen wird der Aussageinhalt des gemessenen Materials nur zum kleinsten Teil für die Rechnung verwendet. Von einem IR- oder UV-Spektrum werden soviel Meßpunkte zur Rechnung herangezogen, wie Unbekannte in dem System als gesuchte Konzentrationen vorliegen. Eine Verbesserung der Auswertung läßt sich erreichen, indem man mehr und zwar möglichst viele Meßpunkte zur Rechnung heranzieht. Derartig überbestimmte Gleichungssysteme werden durch Einführung einer Minimalbedingung gelöst, für die, indem die Lösung des Gleichungssystems gesucht

wird, die Summe der quadratischen Abweichungen aller Meßwerte von der Lösungsfunktion mit den gesuchten Konzentrationen als Parameter ein Minimum wird.

Zufällige Meßfehler des physikalischen Gerätes, besonders aber die Anwesenheit von Substanzen, die in dem Analysenschema nicht berücksichtigt sind, können bei dieser Auswertung erkannt werden. Die Schranke oberhalb der die Anwesenheit von Fremdsubstanzen sicher zu folgern ist, ergibt sich aus den zufälligen Meßfehlern der Meßwerte durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung.

Die Fehlerkontrolle physikalischer Analysen wurde speziell für massenspektrometrische Analysen ausgearbeitet, wobei sich die Anwesenheit nicht im Auswerteschema enthaltener Substanzen anzeigte. Auch die Fehler für die errechneten Konzentrationen eines Mehrkomponentensystems, die aus den zufälligen Fehlern der Meßwerte resultierten, wurden berechnet. Für reine Komponenten gaben diese Fehler gleichzeitig die Erfassungsgrenzen der anderen Komponenten des Systems neben der reinen Hauptkomponente an.

Die Fehlerkontrollrechnung geschieht wie die Berechnung der Konzentrationen an den einzelnen Komponenten mit Maschinenlochkarten.

Frl. Anneliese Schierle, den Herren Klaus Wenke und Otto-Hans Schmid danke ich für ihre Mitarbeit.

Literatur

[1] Collatz, L.: Eliminationsverfahren bei linearen Gleichungssystemen, Handbuch der Physik, Bd. 2, S. 383—399 (1957). — Unger, H.: Zur Auflösung umfangreicher Gleichungssysteme. Z. Angew. Math. Mech. **32**, 1 (1952). — Crout, P. D.: A Short Method for Evaluating Determinants and Solving Systems of Linear Equations with Real or Complex Coefficients. Trans. Am. Inst. Electr. Engng. **60**, 1235 (1941). — [2] Wenke, K.: Erfahrungen und Probleme bei der lochkartenmäßigen Berechnung von Kehrmatrizen. Nachrichtentechn. Fachber. NTF, Bd. 4, Elektronische Rechenmaschinen und Informationsverarbeitung, S. 198—201. — N. Calderón, L., u. H. Ehrhardt: diese Z. **164**, 30 (1958).

Dr. H. Kienitz, Badische Anilin- u. Sodafabrik AG., Analyt. Labor, Ludwigshafen/Rhein

Über nichtdispersive Ultrarotanalysengeräte

Von

K. F. Luft

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1958)

In den 20 Jahren, die seit der Inbetriebnahme des ersten Ultrarotabsorptionsschreibers in der Wasserstoffreinigung der Ammoniakfabrik der BASF in Oppau vergangen sind, haben die nichtdispersiven Ultrarotanalysengeräte, die man oft auch als UR-Filterphotometer bezeichnet, eine außerordentlich verbreitete Anwendung erfahren. Die Zahl der heute in Europa und USA in Betrieb befindlichen Geräte dürfte einige Tausend betragen. Trotz der stürmischen Entwicklung auf dem Gebiete der physikalischen Analysenverfahren und der hieraus erwachsenden Konkurrenz neuer Methoden ist anzunehmen, daß die UR-Filterphotometer, die eine beachtliche Leistungs- und Anpassungsfähigkeit aufweisen, ihre Stellung nicht nur behaupten, sondern in Zukunft noch erweitern werden.

Tabelle. *Übersicht über die verschiedenen Filtermethoden*

Ultrarot-Filterphotometer

Fremdfilterung Interferenzfilter (Monochromator) Anwendung: Flüssigkeiten (Gase)	Eigenfilterung		
Negative Filterung Anwendung: Flüssigkeiten Gase		Positive Filterung	
	Selektiver Empfang	Selektive Emission	Selektive Modulation
Kombinierte Methode	Anwendung: Gase (Flüssigkeiten)	Anwendung: Gase	Periodische Einwirkung auf die Lage der Banden: Zeemann- oder Stark-Effekt Intensität der Banden: Druck } Gase Schichtdicke { Gase und Flüssigkeiten

Unter dem Begriff „Filterphotometer" sei eine aus Strahlungsquelle, Küvetten und Strahlungsempfänger bestehende Photometeranordnung verstanden, bei der mittels eines Filters oder einer die Filterung bewirkenden Hilfsanordnung eine Selektivierung auf die zu bestimmende Substanz erzielt wird. Diese Selektivität ist mit wenigen Ausnahmen für die Lösung ultrarotanalytischer Aufgaben eine notwendige Voraussetzung.

Die Tabelle gibt in schematischer Form einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der Erzeugung einer solchen Filterwirkung[3], wobei im folgenden nur auf die technisch wichtigste Methode des selektiven Empfangs eingegangen werden soll, bei der ein Gas als Empfänger der Wärmestrahlung dient und die als Methode der positiven Filterung der Gruppe der Eigenfilterung angehört: Eigenfilterung, weil die zu bestimmende Substanz selbst die Filterwirkung erzeugt, positive Filterung, weil die zur Messung gelangende Strahlung mit der innerhalb der Absorptionsbanden der zu bestimmenden Substanz liegenden Strahlung praktisch identisch ist.

Abb. 1 soll noch einmal das Prinzip des ersten, technisch in größerem Umfange eingesetzten Ultrarotanalysengerätes, des URAS der BASF, in Erinnerung bringen, der für die große Mehrzahl der heute bekannt gewordenen Geräte als Vorbild gedient hat[5].

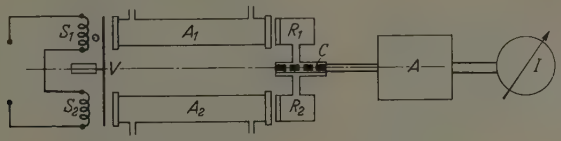


Abb. 1. Selektiver Empfang (URAS)

Abb. 2 (S. 102) gibt eine Ansicht des ursprünglichen BASF-URAS, der jetzt in veränderter Form von der Firma Hartmann & Braun in Lizenz gebaut wird (Abb. 3, S. 102).

Dieses Meßprinzip hat sich inzwischen genügend bewährt. Es würde zu weit führen, im Rahmen dieser Zusammenstellung einen Überblick über die verschiedenen heute bekannt gewordenen Gerätekonstruktionen und die Vielzahl ihrer Anwendungen geben zu wollen[6]. Es seien daher nur einige Eigenschaften hervorgehoben, die besonders zum Erfolg dieser Meßmethode beigetragen haben.

Die Empfindlichkeit läßt sich in einfacher Weise in weiten Grenzen dem Meßproblem anpassen. Durch entsprechende Wahl der Küvettenlänge zwischen einigen zehnteln und einigen hundert Millimetern können Gaskonzentrationen zwischen $100\,\%$ bis herab zu $10^{-4}\,\%$ gemessen werden.

Durch besondere Maßnahmen, wie z. B. die Messung der Gase unter erhöhtem Druck, lassen sich unter günstigen Verhältnissen noch wesentlich höhere Empfindlichkeiten erzielen. So ist beispielsweise für die Messung von CO in Synthesewasserstoff ein Meßbereich von einigen ppm erzielt worden.

Ähnlich günstig liegen die Verhältnisse bezüglich Meßgeschwindigkeit. Normalerweise ist sie bei den technischen Geräten in erster Linie bestimmt durch die Geschwindigkeit der Gaserneuerung in der Analysenkammer und die Einstellgeschwindigkeit des verwendeten Anzeige- und Schreibgerätes. Es lassen sich ohne besondere Schwierigkeiten Einstellzeiten der Meßwerte von einigen

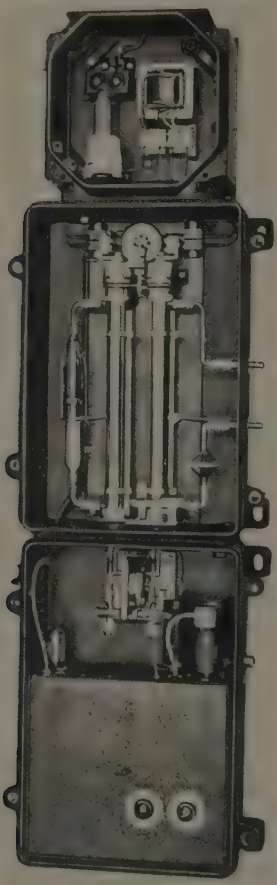


Abb. 2. BASF-URAS

Abb. 3. Hartmann & Braun-URAS

Sekunden erreichen, die für die meisten technischen Anforderungen ausreichen. Auch hier kann man durch geeignete Maßnahmen noch wesentlich weiter kommen. Durch entsprechende Dimensionierung der Analysenkammer mit ihrem Zuleitungssystem und der Gaszufuhr, durch Erhöhung der Modulationsfrequenz auf 50 Hz bei gleichzeitiger Reduktion der thermischen Trägheit des Empfängers durch Verkleinerung der

Empfängerkammern sind mit entsprechend schnellen Anzeige- und Schreibgeräten Einstellzeiten von etwa $^1/_{10}$ sec erreicht worden. Derartig kleine Einstellzeiten sind beispielsweise für die Messung des Verlaufs des CO_2-Gehaltes der Alveolarluft notwendig[1].

Auch in der besonders wichtigen Frage der Selektivität bietet sich ein weiter Spielraum. In zahlreichen technischen Gasgemischen lassen sich Komponenten wie CO, CO_2 und CH_4 ohne gegenseitige Störung messen. Definiert man als Maß für die durch die Überlappung der Absorptionsbanden verursachten Störung die sogenannte Querempfindlichkeit $Q = \frac{As/Cs}{Am/Cm}$ (A_m = Anzeige für die Konzentration C_m des Meßgases, A_s = Anzeige für die Konzentration C_s des Störgases), so zeigt sich, daß diese für Gase von hinreichend verschiedener Struktur wie CO, CO_2 und CH_4 von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} ist. Es ist also z. B. möglich, den CH_4-Gehalt in CO- und CO_2-haltigen Gasgemischen mit einem durch die Bandenüberlappung verursachten Fehler von weniger als 1% zu messen, obwohl die Konzentration der Störgase das Hundertfache derjenigen des zu messenden Gases beträgt. Bei noch ungünstigerem Konzentrationsverhältnis, d. h. bei der Messung von Spuren in hohen Konzentrationen von Störgasen, erreicht man auch bei Gasen mit geringerer Bandenüberlappung die Grenzen der Methode. Es bedarf im allgemeinen für jedes Analysenproblem einer gewissen Vorarbeit, um sich über die für gegebene Schwankungsbereiche der Störkomponenten entstehenden Meßfehler einen Überblick zu verschaffen. Erleichtert wird diese Vorarbeit dadurch, daß die Querempfindlichkeit zwar von einigen Parametern wie Zusammensetzung und Druck des Empfängergases abhängt, jedoch nach Festlegen dieser Parameter als Konstante angesehen werden kann, so daß man die einmal gewonnene Erkenntnis auf andere ähnliche Analysenprobleme übertragen kann.

Schwieriger liegen die Verhältnisse bei Gasen, deren Absorptionsbanden sich stark überlappen wie beispielsweise bei den Kohlenwasserstoffen. Die Querempfindlichkeit ist dann keine Konstante mehr, sondern hängt von der Konzentration aller im Gemisch vorhandenen Kohlenwasserstoffe ab und kann bei Kohlenwasserstoffen derselben homologen Reihe Werte der Größenordnung 1 annehmen. Falls die Überlappung der in Frage kommenden Wellenlängen nicht vollständig ist, wie dies z. B. bei den ersten Gliedern einer homologen Reihe der Fall ist, läßt sich durch Einschaltung von Filterkammern, die ein Störgasgemisch passend gewählter Zusammensetzung enthalten und in denen die in die Überlappungsgebiete fallende Strahlung absorbiert wird, eine erhebliche Herabsetzung der Querempfindlichkeit erreichen. Auf diese Weise sind auch verhältnismäßig komplexe KW-Gemische der Analyse zugänglich gemacht worden.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Selektivität besteht in der Kompensation der Störabsorption durch einen Gegeneffekt, der durch eine entsprechend dosierte, im Gegensinn wirkende Sensibilisierung der Photometeranordnung mittels des Störgases erreicht wird.

Eine solche Kompensation ist beim URAS nicht ohne weiteres möglich, während sie bei den nach der Methode der negativen Filterung aufgebauten Analysengeräten in verhältnismäßig einfacher Weise durchführbar ist.

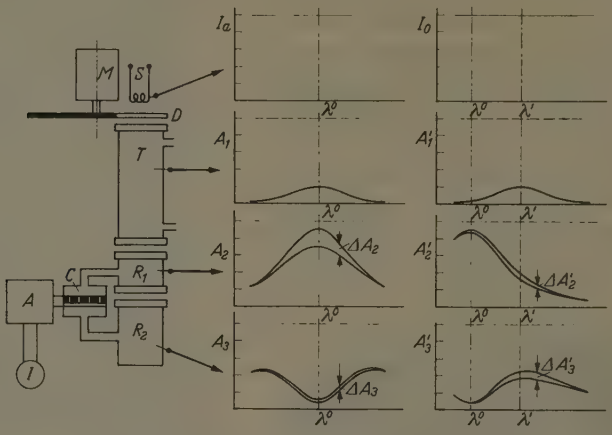


Abb. 4. Aufbau und Wirkungsweise des UR-Einstrahlgerätes

Da diese Methode andere wesentliche Nachteile hat, wurde von Perkin-Elmer ein mit 3 Strahlengängen arbeitendes Gerät entwickelt, welches die Methode der negativen Filterung mit der des selektiven Empfangs kombiniert[7]. Der Mehraufwand an apparativen Mitteln und die schwierige Einstellung der Empfänger- und Filtergasgemische machen allerdings für diese Methode eine allgemeinere Anwendung fraglich.

Ein neues Meßprinzip[2]*, das mit einfacheren Mitteln eine wesentliche Steigerung der Selektivität gestattet, zeigt Abb. 4.

Die Anordnung besteht nur aus einem Strahlengang. Die vom Strahler S ausgehende Strahlung wird von der rotierenden Scheibe D periodisch unterbrochen und tritt nach Durchgang durch die Analysenkammer T in die hintereinander liegenden Empfängerkammern R_1 und R_2 ein, die neben einem nicht absorbierenden Gas wie N_2 oder Ar die im Gemisch nachzuweisende Komponente in reiner Form enthalten. Die Längen

* Die Entwicklung dieser Methode wurde im Physikalischen Laboratorium des Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, Chatillon s/Bagneux, durchgeführt.

der Empfängerkammern sind so gewählt, daß ohne vorhergehende Absorption in T die durch die selektive Strahlungsabsorption in R_1 und R_2 erzeugten Druckerhöhungen etwa gleich sind. Die nebenstehenden Diagramme zeigen die Absorption in den verschiedenen Kammern innerhalb einer Absorptionslinie des Empfängergases, wobei jeweils der Absorptionsverlauf in R_1 und R_2 ohne und mit absorbierender Komponente in der Analysenkammer wiedergegeben ist. Man erkennt, daß sich die durch die Absorption in T verursachte Schwächung der Strahlung infolge des exponentiellen Charakters des Absorptionsverlaufes vorwiegend auf die Absorption in R_1 auswirkt (Differenz ΔA_2), während sie in R_2 einen erheblich geringeren Differenzeffekt erzeugt (ΔA_3). Es entsteht infolgedessen zwischen den Empfängerkammern, wie bei der Zweistrahlanordnung, durch die Absorption in T ein mit der Unterbrechungsfrequenz modulierter Differenzdruck, der wie beim URAS mittels des Membrankondensators C, des Verstärkers A und des Meßinstrumentes I gemessen wird.

Infolge der größeren Länge der Empfängerkammer R_2 wird mit zunehmender Entfernung vom Absorptionsmaximum die Differenz ($\Delta A_2 - \Delta A_3 \cdot \cdot$), deren Integral über die Wellenlänge den Beitrag der betreffenden Absorptionslinie zum Meßeffekt bestimmt, rasch kleiner, um schließlich negativ zu werden. Betrachtet man die Gesamtheit der Absorptionslinien einer Bande, so folgt in analoger Weise, daß nur die stärksten Absorptionslinien des Bandenzentrums einen positiven Beitrag liefern. Es ist gewissermaßen so, als ob die Absorptionslinien schärfer und die Banden schmäler geworden wären. Befindet sich in T ein Störgas und betrachtet man die Absorptionseffekte, die durch eine Absorptionslinie hervorgerufen werden, deren Zentrum λ_1 nicht mit dem Zentrum λ_0 des Empfängergases zusammenfällt, so erkennt man, daß mit wachsendem Abstand der Störeffekt von positiven nach negativen Werten gehen muß. Auf der rechten Seite der Abb. 4 ist ein solcher Abstand gewählt, daß sich die Absorptionseffekte in R_1 und R_2 kompensieren, so daß der Meßeffekt gerade Null wird. Man sollte also erwarten, daß diese Photometeranordnung nicht nur eine höhere Selektivität liefert, sondern auch die Möglichkeit einer Kompensation der Störabsorption bietet. Neben den Längen der Meßkammern sind Druck und Zusammensetzung des Empfängergases die Parameter zur Einstellung der günstigsten Verhältnisse. Von besonderer Bedeutung ist hierbei der Absolutdruck des Empfängergases, da er über die Stoßdämpfung unmittelbar die Breite der Absorptionslinien bestimmt.

Abb. 5 (S. 106) zeigt die mit CO als Empfängergas und CO_2 als Störgas gewonnenen experimentellen Ergebnisse. Die obere Kurve ist die Querempfindlichkeit für den URAS, die untere diejenige für die Einstrahlanordnung in Abhängigkeit vom Absolutdruck des Empfängergases. Wie zu erwarten, ist letztere bei kleinem Druck negativ und wird zufälligerweise

gerade bei einem Druck von 1 Atm. 0, wobei ihr Absolutwert im ungünstigsten Fall immer noch kleiner ist als die Querempfindlichkeit der Zweistrahlanordnung. Für andere Gase läßt sich ebenfalls die Kompensation der Störabsorption erreichen, wobei als Regel gilt, daß der erforderliche Empfängergasdruck um so höher wird, je geringer die Bandenüberlappung an sich ist. So beträgt er z. B. für CO als Empfängergas und CH_4 als Störgas 850 mm Hg. Bei mehreren Störgasen läßt sich also für ein Gas eine vollkommene Kompensation, für die anderen eine erhebliche Reduktion der Querempfindlichkeit erreichen.

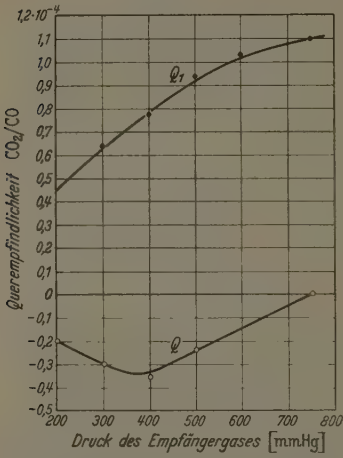


Abb. 5. Abhängigkeit der CO_2/CO Querempfindlichkeit vom Absolutdruck des Empfängergases

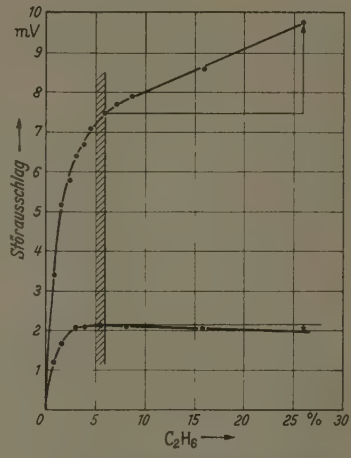


Abb. 6. C_2H_6-Störeffekt bei CH_4-Analyse mit Zweistrahl- und Einstrahlgerät

Abb. 6 zeigt das Ergebnis von Störeffektmessungen mit CH_4 als Empfängergas und C_2H_6 als Störgas, wobei dieses Mal als Abszisse die C_2H_6-Konzentration in der Analysenkammer aufgetragen worden ist (obere Kurve wieder mit URAS, untere Kurve mit Einstrahlgerät). Die Meßkammern sind dabei mit einem Gemisch von 25% CH_4+N_2 unter einem Druck von 665 mm Hg gefüllt. Die Länge der Analysenkammern beträgt 200 mm. Auch hier erkennt man deutlich die Wirksamkeit der neuen Methode. Selbstverständlich würde man bei beiden Anordnungen mit einer konstanten Filterschicht geeigneter Dicke (Schraffur) den steilen Teil der Kurve unterdrücken.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die durch die Gegenwirkung der 2. Meßkammer verursachte Empfindlichkeitsverminderung im Mittel nur etwa 25% beträgt.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die Vorteile der Einstrahlanordnung aufzuzeigen. Hinzu kommt noch die größere Unabhängigkeit gegen Veränderungen der Strahlenquelle und der Analysenkammer, die sich in erster Näherung auf beide in den Empfängerkammern absorbierten Strahlungsanteile gleichmäßig auswirken und infolgedessen zu keinen Nullpunktsverschiebungen führen. Die Anordnung erlaubt noch weitere Verfeinerungen, auf die hier allerdings nicht näher eingegangen werden kann.

Obwohl die technische Auswertung der Methode noch nicht erfolgt ist, berechtigt doch das Ergebnis der bisher durchgeführten Versuche zu der Erwartung, daß sie nicht nur in der Frage der Selektivität, sondern auch bezüglich Nullpunkts- und Ausschlagsstabilität neue Möglichkeiten für die nichtdispersive Ultrarotanalyse eröffnet.

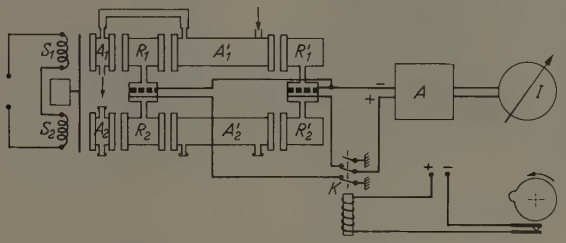


Abb. 7. Anordnung zur UR-Zweifachanalyse

Schließlich sei noch kurz auf das Problem der Mehrfachanalyse eingegangen. Da bei der Methode der positiven Filterung für die Messung einer Komponenten nur die Strahlung innerhalb ihrer Absorptionsbanden für die Messung verwendet wird, während die übrige Strahlung im wesentlichen unverändert bleibt, ist die Messung mehrerer Komponenten im gleichen Strahlengang möglich. Der Verfasser hatte bereits während des Krieges ein Dreifachgerät entwickelt[4], bei dem der Empfänger mit 3 verschiedenen Empfängergasen sensibilisiert war, jedoch mit einem System automatisch umgeschalteter Filterkammernpaare die Sensibilisierung für jeweils 2 Gase wieder aufgehoben wurde. Dieses Gerät diente mit gutem Erfolg zur simultanen Messung des CH_4-, C_2H_4- und CO-Gehaltes von Leuchtgas.

Das Schema einer anderen Anordnung der Zweifachanalyse, die wirkungsmäßig und konstruktiv gewisse Vorteile bietet, zeigt Abb. 7. Analysenkammern und Empfänger sind abwechselnd im gleichen Strahlengang angeordnet. Jeder der beiden Empfänger enthält eines der zu bestimmenden Gase. Die Schichtdicken der hintereinander in den Gasstrom geschalteten Analysenkammern sind so gewählt, daß für die unter

Umständen sehr verschiedenen Meßbereiche der beiden Komponenten annähernd die gleiche Eichkurve erzielt wird. Mittels eines vom Schreibgerät getrennten Umschalters werden die beiden Empfänger abwechselnd an den Verstärkereingang geschaltet.

Abb. 8 zeigt das in Frankreich* entwickelte Doppelgerät, das sich besonders für die Simultananalysen von CO und CO_2 in Verbrennungsgasen und in der Gasatmosphäre von Öfen für Oberflächenzementierung bewährt hat.

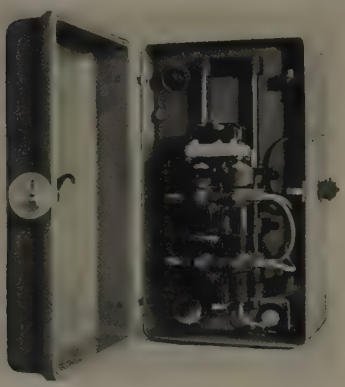


Abb. 8. UR-Zweifachanalysengerät

Zum Schluß sei die optimistische Beurteilung der zukünftigen Entwicklung der UR-Filterphotometer durch eine kritische Bemerkung ergänzt. So einfach auch diese Geräte in ihrem Aufbau sein mögen, so birgt sich hinter dieser scheinbaren Einfachheit doch manche Schwierigkeit, die nicht übersehen werden darf, will man zu genaueren und eindeutigen Ergebnissen kommen. So muß z. B. der Einfluß der Bandenüberlappung und auch derjenige der Stoßverbreiterung, der unter Umständen zu einer beträchtlichen Abhängigkeit der Messung auch von nicht UR-absorbierenden Gemischkomponenten führen kann, in vielen Fällen erst untersucht werden, bevor genaue Angaben über die Meßgenauigkeit überhaupt möglich sind.

Auch in der Frage der Betriebssicherheit und Stabilität der Geräte bleibt noch mancher Wunsch offen. Gerade in diesem Punkt müßten seitens der Herstellerfirmen noch Anstrengungen gemacht werden, denn von ihrer befriedigenden Lösung wird abhängen, ob sich in Zukunft das UR-Filterphotometer als Meßorgan in automatisch geregelten Fabrikationsprozessen bewähren oder ob man anderen, mit größerer Sicherheit arbeitenden automatischen Analysenmethoden den Vorzug geben wird.

Literatur

[1] Lacoste, J.: C. R. Acad. Sci. **241**, 1853 (1955). — [2] Luft, K. F.: C. R. Acad. Sci. **242**, 482 (1956). — [3] Luft, K. F.: Rev. Opt. théor. instrument. **33**, 501 (1954). — [4] Luft, K. F.: Z. angew. Chem. **19B**, 2 (1947). — [5] Luft, K. F.: Z. techn. Physik **24**, 97 (1943). — [6] Z.B.: Sieberi, W.: Z. angew. Physik **6**, 563 (1954). — [7] Woodhull, E. H., E. H. Siegler and H. Sobcow: Ind. Engng. Chem. **46**, 1396 (1954).

Dr. K. F. Luft, Steinkohlenbergbauverein, Essen, Friedrichstr. 2

* Contrôle de Chauffe, Bagneux/Seine (Frankreich), Lizenz ONERA.

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

Spektroskopische Methoden als Hilfsmittel zur Lösung chemisch-technischer Probleme

Von
HORST LUTHER

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 10. März 1958)

Seitdem es eine systematisch betriebene Chemie gibt, ist die Analyse das Fundament, auf dem alle Entwicklungen aufbauen. Dabei wurden auch schon frühzeitig physikalisch-chemische Meßverfahren zur Lösung analytischer Probleme eingesetzt. Das bekannte Sammelwerk von BÖTTGER[2] über die physikalischen Methoden der analytischen Chemie gab schon vor 20 Jahren einen Überblick über Umfang und Möglichkeiten derartiger Arbeitsverfahren.

Ähnlich wie bei der als Automation bezeichneten Entwicklung der betrieblichen Regeltechnik stehen wir also mit der physikalisch-chemischen Analyse nicht auf Neuland. Große Teile dieses Gebietes haben nur durch die Fortschritte der Meßtechnik einen raschen Aufschwung genommen und parallel dazu weite Verbreitung gefunden. Allgemein bekannte Beispiele sind: die Ultrarot- oder die Massenspektrometrie. Selbstverständlich sind auch ganz neue Bereiche erschlossen und sehr schnell allgemein zugänglich geworden. Hier sind u.a. zu nennen: die Gaschromatographie oder die magnetische Kernresonanz. Für den Chemiker waren die neugeschaffenen Meßautomaten anfänglich eine unbekannte und ungewohnte Materie, die in vielen Fällen neben der Kenntnis des eigentlichen Meßprinzips auch Erfahrungen in physikalischen Disziplinen wie der Optik oder der Hochfrequenztechnik voraussetzte. Für den Physiker lieferten die Instrumente dagegen Zahlen, deren stofflicher Sinn ihm ungeläufig war. Einerseits wurden daher durch Unklarheiten über Möglichkeit und Zweckmäßigkeit des Einsatzes bestimmter Methoden Überforderungen, falsche Fragestellungen und Überbewertungen möglich, und andererseits schien die Messung zur beziehungs- und belanglosen Routine zu entarten.

Erst eine Verbindung zwischen chemischer Fragestellung und darauf eingehender Arbeitsweise am zweckentsprechend gewählten Gerät konnte den Nutzen der Verfahren voll wirksam werden lassen. Nutznießer einer derartigen planvollen Entwicklung mußte vor allem die chemische Verfahrenstechnik werden.

Eine Voraussetzung der verfahrenstechnischen Durchdringung chemischer Prozesse ist die Kenntnis einer Reihe thermodynamischer und reaktionskinetischer Größen. In vielen Fällen ist ihre einwandfreie Messung nur während der oft rasch verlaufenden Reaktionen möglich. Infolgedessen spielt nicht nur die Meßmöglichkeit als solche, sondern auch die Meßgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle. Dazu kommt der verständliche Wunsch, mehrere Komponenten eines Systems möglichst gleichzeitig analytisch qualitativ und quantitativ erfassen zu können. Die in Laboratoriumsversuchen eindeutig, vollständig und schnell gewonnenen Ergebnisse genügen heute schon oft als Grundlage technischer Planungen[3].

Unter den zur Verfolgung und Überwachung chemischer Reaktionen herangezogenen physikalisch-chemischen Analysenverfahren haben die spektroskopischen Methoden einen breiten Anwendungsbereich. Methodisch haben sie alle ähnliche Grundlagen, in ihren Aussagemöglichkeiten sind sie z. B. als Atom- oder als Molekülspektren differenziert. Der verfahrenstechnisch arbeitende Chemiker kann in vielen Fällen mit ihrer Hilfe thermodynamische und reaktionskinetische Werte bestimmen. Im folgenden wollen wir anhand von Beispielen zeigen, wie sich Verdampfungsgleichgewichte messen, Lösungs- und Diffusionsvorgänge verfolgen, spezifische Wärmen berechnen und Reaktionsabläufe festlegen lassen. Im wesentlichen soll dabei auf das Methodische der Messungen eingegangen werden. Die Meßergebnisse werden wir jeweils nur kurz berühren, weil sie als spezielle Werte im vorliegenden Rahmen weniger interessieren. Sie sind teilweise in gesonderten Veröffentlichungen schon bekannt gegeben worden.

Die Messung von Verdampfungsgleichgewichten und die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der Mischkomponenten ist trotz des großen vorliegenden Materials immer noch von theoretischem und praktischem Interesse. Bis in die jüngste Zeit sind Vorschläge für den Bau von Apparaturen veröffentlicht worden[17]. Sie arbeiten meist mit verhältnismäßig großen Einsatzmengen. Obwohl dadurch der Aufwand zur Erreichung stabiler Versuchsbedingungen groß wird, ist man dazu gezwungen, um einerseits die zur Analyse beider Phasen notwendigen Substanzmengen zu haben und um andererseits für das Verhältnis Dampfkondensat zu Flüssigphase einen Wert von 1 : 20 nicht zu überschreiten. Je kleiner die zur Analyse der Phasen erforderlichen Substanzmengen sind, desto kleiner kann der Einsatz und dementsprechend die Apparatur gehalten werden, ohne daß die oben genannte Verhältniszahl überschritten zu werden braucht. Es lag für uns nahe, für Systeme niedermolekularer organischer Substanzen die UR-Spektroskopie bei der Analyse heranzuziehen.

Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, in einem Seitenzweig des Destillatsammelgefäßes einer mit Cotrellpumpe arbeitenden Umlauf-Gleichgewichtsapparatur, etwa der von Röck u. Sieg[17] beschriebenen, eine

Durchflußküvette mit Steinsalzfenstern zu bringen, die sich im Strahlengang eines Ultrarotspektrometers befindet. Die Apparateausmessungen können dabei ohne weiteres auf ein Drittel verkleinert werden, weil die notwendige Destillatmenge sehr klein wird. In einen Seitenzweig des Flüssigphase-Sammlers kann der gleiche Küvettentyp eingesetzt werden, so daß wahlweise der eine oder der andere Materialstrom bzw. beide Ströme in Kompensation gegeneinander in einem Zweistrahlspektrometer analysiert werden können. Die Gleichgewichtseinstellung läßt sich kontinuierlich verfolgen, wenn die Schlüsselbande der zu analysierenden Substanz über den gesamten Konzentrationsbereich lagekonstant ist. Ist das nicht der Fall, muß diskontinuierlich stets die ganze Bande registriert werden. Auch in diesem Fall ist die Zeitfolge der Meßpunkte groß. Die quantitative Eichung wird wie üblich vor der Versuchsreihe vorgenommen.

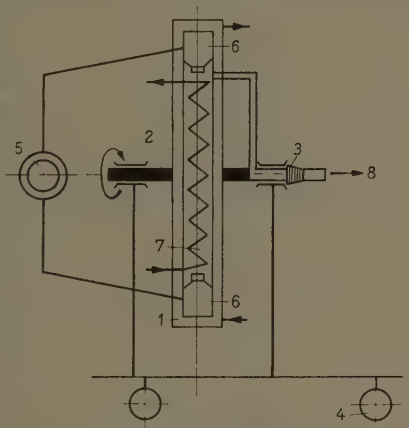


Abb. 1. Begasungsapparatur.
1 Begasungskolonne, *2* Drehachse, *3* Schliff, *4* Fahrgestell, *5* Durchflußküvette (90° gedreht), *6* Vorratskolben, *7* Glasrohrspirale, *8* Vakuumapparatur

Ein weiteres, immer wieder auftauchendes Problem ist die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gaslösung in Flüssigkeiten. Wenn es sich dabei um Gase handelt, deren Molekülschwingungen ultrarotaktiv sind, also etwa Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxyde, kann man eine kontinuierliche Beobachtung des Lösungsvorganges vornehmen. Die eingesetzte Meßapparatur, die wir bereits an anderer Stelle[11] eingehend beschrieben haben, ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Ihre wesentlichen Teile sind thermostatierte Begasungskolonnen (*1*) verschiedenen Füllvolumens, die zu einer Drehachse (*2*) symmetrisch gebaut und über einen Metalldrehschliff (*3*) mit einer Vakuumapparatur (*8*) verbunden sind. Sie steht als Ganzes auf Rädern (*4*), so daß die im Seitenzweig der Begasungskolonne befindliche Durchflußküvette (*5*) in den Strahlengang des UR-Spektrographen „eingefahren" werden kann. Die zu begasende, vorher ausgepumpte Flüssigkeit läuft aus der jeweils oben befindlichen Vorlage (*6*) in dünner Schicht über die thermostatierte Glasspirale (*7*). Durch partielles Abtropfen der Substanz über Tropfnasen wird eine zusätzliche Umwälzung erreicht. Je nach eingestellter Temperatur und vorgegebenem Gasdruck belädt sich das Material in mehreren durch Drehung der Kolonne

um 180° erreichten Durchgängen mit dem Versuchsgas. Es fließt dabei in dem Seitenzweig auch durch die Küvette. Konstanz der Intensität einer geeigneten Schlüsselfrequenz des Gases zeigt die Beendigung der Beladung an. In Abb. 2 werden Beispiele für die Bandenveränderung der Substanzen beim Übergang vom gasförmigen zum festen bzw. zum gelöstflüssigen Zustand gezeigt. Das Verschwinden der Rotationsstruktur zeigt die Blockierung der Rotationsfreiheitsgrade an. Bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für die Löslichkeit scheint auch das Lambert-Beersche Gesetz für die integrale Extinktion der Banden zu gelten[5] (Abb. 6, S. 117).

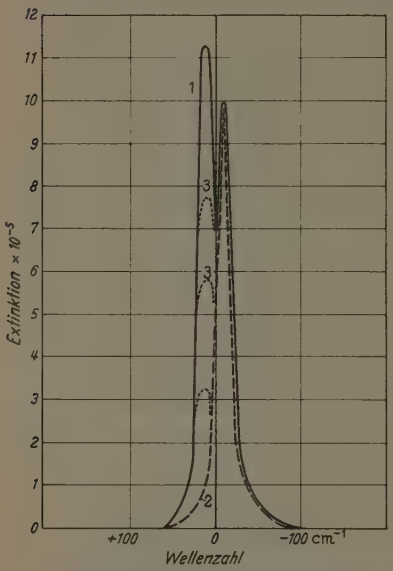


Abb. 2. Bandenform der Schwingung ν_3 des Kohlenoxysulfids bei 2062 cm^{-1}.
1 gasförmig; *2* fest und gelöst in Paraffinöl; *3* Bandenveränderung während des Einfrierens

Wir wenden uns nun einem Beispiel für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Lösungsmitteln, speziell Weichmachern in Kunststoffen zu[13]. Derartige Untersuchungen sind die Grundlage einer Beurteilung der Weichmacherflüchtigkeit und -wanderung und der damit zusammenhängenden Bewitterungseigenschaften von Kunststoff-Weichmachersystemen, z.B. Polyvinylchlorid-Phthalsäureestern. Die Flüchtigkeit von Weichmachern aus Kunststoffen ist bisher meist durch Verfolgung der Gewichtsabnahme entsprechend behandelter Proben bestimmt worden. Eine andere Methode beruht auf der Messung des Brechungsexponenten der Proben. Da die Weichmacher in den meisten Fällen stark polare Gruppen enthalten, z.B. die Phthalate und Sebacate, die COOR- oder das Mesamoll die SO_2Ar-Gruppe, mußte es bei geeigneter Präparations- und Meßtechnik möglich sein, die Konzentrationsveränderung von Weichmachern in Kunststoffolien direkt zu verfolgen. An dünnen Folien von 10—15 μ kann die Bandenintensität von Schlüsselfrequenzen der Weichmacher ohne weiteres gemessen werden. Von dickeren Proben können über die Probentiefe Mikrotomschnitte gelegt werden, deren ultrarotspektroskopische Analyse sogar die Aufnahme von Konzentrationsprofilen gestattet. Eine kontinuierliche Messung der Bandenintensität ist bei den meisten Weichmachern prinzipiell ausgeschlossen, weil die Bandenlage eine

schwache Konzentrationsabhängigkeit aufweist[12] und man daher bei den Einstellungen des Spektrographen auf eine konstante Wellenlänge nicht im Absorptionsmaximum bleibt. Infolgedessen haben wir eine diskontinuierliche Arbeitsmethode gewählt.

Aus Lösungsmitteln gegossene, 10—15 μ starke Kunststoff-Weichmacher-Folien wurden zerschnitten und auf mehrere Steinsalzfenster von 20 mm Durchmesser gespannt. Ihre Zusammensetzung war durch die Einwaage vorgegeben und wurde ultrarotspektroskopisch nach einem hier nicht in seinen Einzelheiten zu behandelnden Verfahren[13] geprüft. In unseren Arbeiten lag der Weichmachergehalt zwischen 20 und 50, meist bei 40 Gewichtsprozenten. Die Folien auf den Steinsalzfenstern wurden in thermostatierten Glasfallen einer Vakuumapparatur auf Messingblöcke gesetzt, um eine einwandfreie Wärmeübertragung zu gewährleisten, und dort festgelegte Zeiten bei variierbaren Temperaturen und Drucken behandelt. Aus sechs für sich gegen den Vakuumteil abschließbaren Fallen wurden die Proben in bestimmten Zeitabständen nacheinander herausgeholt und auf ihren Weichmachergehalt analysiert. Das Ergebnis der Messung abgewanderten Weichmachers kann unter festgelegten Grenzbedingungen entsprechend bekannten Diffusionsgesetzen nach der Endformel

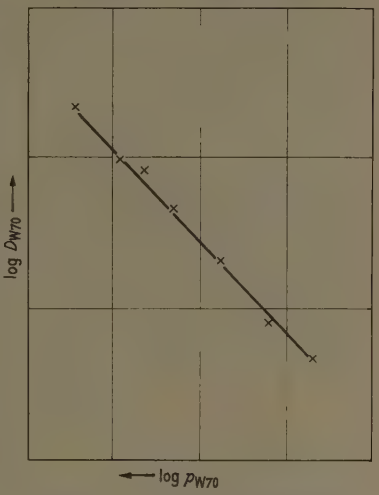


Abb. 3
Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Phthalaten in Polyvinylchlorid vom Dampfdruck der Weichmacher bei Meßtemperatur 70° C

$$q = k\sqrt{\frac{D\,t}{d^2}} \tag{1}$$

ausgewertet werden[1]. Dabei ist q die in der Zeit t abgewanderte Weichmachermenge relativ zu der Ausgangskonzentration, D der Diffusionskoeffizient und d die Foliendicke. Die Gleichung gilt für die Grenzbedingungen, daß in der obersten Schicht der Folie (a) nach Beginn des Weichmachertransportes die Konzentrationen $c_a = 0$ und in der untersten (z) noch $c_z = 100\%$ vorliegt. Obwohl bei der Weichmacherflüchtigkeit offensichtlich c_a nicht von Anfang an gleich Null zu setzen ist, können doch bis etwa 50% Verlust nach Gl. (1) Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden, wie Abb. 3 für einige Weichmacher in Polyvinylchlorid des K-Wertes 70

zeigt. Für die homologe Reihe der Dialkylphthalsäureester und einige andere Weichmacher ergibt sich eine Beziehung zwischen D und dem Dampfdruck p_t des Weichmachers bei der Versuchstemperatur

$$D = k \cdot p_t^n \tag{2}$$

mit k und n als Konstanten.

Weitere technisch interessante Folgerungen über den Einfluß der Molekulargewichte der Komponenten oder über die Konzentrationsabhängigkeit, speziell das Verhalten im Gebiete der Einfriertemperaturen, sollen dem Thema entsprechend an dieser Stelle nicht behandelt werden.

Wir wollen jetzt vielmehr zu Beispielen übergehen, die die Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen behandeln.

Die Ableitung der Schwingungsanteile spezifischer Wärmen und ihrer Temperaturfunktion sowie ihrer Folgewerte Entropie und freie Enthalpie aus den Molekülschwingungsspektren nach den Gesetzen der statistischen Thermodynamik kann hier als prinzipiell bekannt vorausgesetzt werden. Es gelten die nachfolgend zusammengestellten Formeln für C_s°, S_s° und $(F_T^\circ - E_0^\circ)_s$ als Temperaturfunktionen

Spez. Wärme:

$$C_s^\circ = R \sum_{n=1}^{i} \frac{e^{x_n}\, x_n^2}{(e^{x_n} - 1)^2} = R \sum_{n=1}^{i} f_2(x); \tag{3}$$

Entropie:

$$S_s^\circ = R \left[\sum_{n=1}^{i} \frac{x^n}{e^{x_n} - 1} \ln (1 - e^{-x_n}) \right] = R \sum_{n=1}^{i} f_1(x) + f_3(x); \tag{4}$$

Freie Energiefunktion:

$$\left(\frac{F_T^\circ - E_o^\circ}{T} \right) = - R \sum_{n=1}^{i} \ln (1 - e^{-x_n}) = R \sum_{n=1}^{i} f_3(x); \tag{5}$$

mit i = Zahl der Normalschwingungen ν_n und

$$x_n = \frac{1{,}4385}{T} \nu_n = C_T \cdot \nu_n . \tag{6}$$

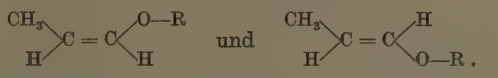
Die Berechnung der gewünschten Größen erfolgt also durch Summierung der entsprechenden Einsteinfunktionen $f(x)$ für die durch Frequenzlage und Temperatur gegebenen x_n-Werte. Diese nach Tabellen erfolgende langwierige Operation kann heute mit Hollerithmaschinen in kurzer Zeit erledigt werden[4]. Dafür locht man allgemein die Werte der Einsteinfunktionen für fortlaufendes x in „Matrizenkarten" und außerdem in „Rechenkarten" die jeweiligen Normalfrequenzen ν_n sowie C_T zur Festlegung von x_n nach (6) im Rechenlocher. Über den Kartendoppler werden die den

x_n-Werten entsprechenden Einsteinfunktionen von den Matrizenkarten auf die Rechenkarten gestanzt. Die Ergebnisse werden schließlich von den nach gleichem Faktor C_T sortierten Rechenkarten mit der Tabelliermaschine auf ein besonderes Blatt übertragen.

Für das von uns durchgerechnete Naphthalin und Octadeuteronaphthalin als Beispiel einer 18-atomigen symmetrischen Molekel sind die aus den 48 Grundfrequenzen abgeleiteten Werte berechnet worden[10]. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist unter Berücksichtigung des hohen Molekulargewichtes befriedigend. Von diesen Werten und von Messungen an Alkylbenzolen ausgehend, war es möglich, für Alkylnaphthaline Gruppeninkremente der thermodynamischen Funktionen abzuleiten und damit einen Bereich noch höherer Molekulargewichte zu erschließen[15].

Eine Reihe von Autoren, besonders auch vor einigen Jahren VAN KREVELEN[8], haben auf die Gesetzmäßigkeiten der statistischen Thermodynamik zurückgehende Inkrementverfahren mit Erfolg auf die verschiedensten Gruppen organischer Substanzen verallgemeinert.

Aus dem Gebiete der Verfolgung von Reaktionen sollen zwei Beispiele näher behandelt werden. Zunächst sei auf eine Arbeit über die Polymerisation ungesättigter Äther eingegangen. Der Propenylpropyläther kann als cis- und als trans-Isomeres isoliert werden:



Bei einer Polymerisation der beiden Substanzen mit Aluminiumchlorid als Katalysator ergaben sich Polymere mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften. Wir hofften, in diesem Fall durch ultrarotspektroskopische Untersuchungen einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten[14]. Zu diesem Zweck versuchten wir zuerst, mit den ungesättigten Äthern die bei gesättigten Äthern beständigen Anlagerungsverbindungen des Aluminiumchlorids zu gewinnen und ihre Spektren aufzunehmen. Bei Zimmertemperatur trat nach Zugabe der Ansolvosäure sofort Polymerisation ein. Daher bemühten wir uns, die Substanzen bei tiefen Temperaturen sofort auf den Küvettenfenstern darzustellen. Um jedoch nicht durch Wechsel des Aggregatzustandes bedingte Änderungen der Spektren irrtümlicherweise als Einfluß des angelagerten Aluminiumchlorids anzusehen, mußten wir vor diesen Versuchen die Spektren der Reinsubstanzen selber bei tiefen Temperaturen messen. Abb. 4 (S. 116) zeigt die nach dem üblichen Dewarprinzip gebaute Tieftemperaturküvette, bei der die Substanzen sowohl in eine Schraubküvette eingefüllt als auch erst nach Ausheizung des Innenraumes im Vakuum auf ein Trägerfenster aus Steinsalz aufgedampft werden konnten. Bei wasserempfindlichen Substanzen ist die

Anwendung des zweiten Verfahrens ratsam. Bei verschiedenen Temperaturen gewonnene Spektren des cis-Propenylpropyläthers zeigt Abb. 5. Erst unterhalb des Schmelzpunktes, d. h. unterhalb −156° C, machte sich eine sprunghafte Veränderung des Spektrums bemerkbar. Da bei −140° C einerseits das Spektrum der Ausgangssubstanz noch nicht verändert, andererseits in Vorversuchen festgestellt worden war, daß bei dieser Temperatur noch keine nennenswerte Umsetzung mit dem Aluminiumchlorid stattfand, wurde die Reaktion zwischen den nacheinander in verschiedenen Molverhältnissen auf das Steinsalzfenster aufgedampften Komponenten Äther und Aluminiumchlorid bei dieser Temperatur eingefroren und durch Temperatursteigerung auf −120° C gerade so stark in Gang gebracht, daß sich die Umsetzung in 2—3 Std gut an der Veränderung von Schlüsselbanden der Äther verfolgen ließ. Am geeignetsten waren natürlich die Doppelbindungsbanden bei etwa 1670 und bei 725 cm^{-1} (Abb. 6). Das Endergebnis ist nach Abb. 7 die Erkenntnis, daß die Polymerisation unter den von uns gewählten Bedingungen nach einer Reaktion 3. Ordnung verlief. Dabei ist eine katalytische Wirkung des Materials der Steinsalzfenster wahrscheinlich.

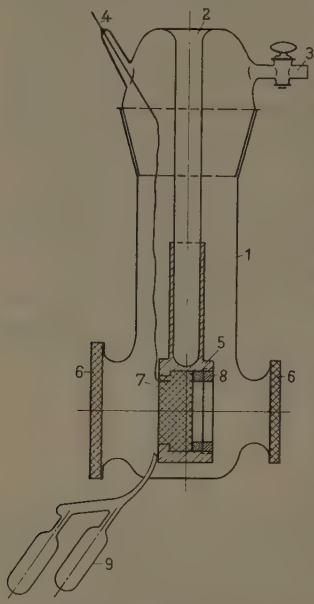


Abb. 4. Kälteküvette.

1 Küvettenmantel, *2* Küvettenaufsatz mit Kühlfinger, *3* Pumpstutzen, *4* Thermoelement, *5* Küvettenhalter (Metall), *6* Außenfenster (Steinsalz), *7* Küvettenfenster (Steinsalz), *8* Zwischenring und Schraubfassung, *9* Substanzgefäße mit Zertrümmerungsventilen

Bei derartigen Messungen besteht die Gefahr, daß ein Teil der Substanzen von der Fensteroberfläche nach kälteren Teilen der Küvette, besonders auf den stark gekühlten Halteschaft abdampft. Aus diesem Grunde entwickelten wir eine Küvette, bei der wir in Reflexion arbeiteten und durch mehrfache Abschirmung den Substanzträger zur kältesten Fläche des Küvettensystems machten (Abb. 8, S. 118).

Musterbeispiele reaktionskinetischer Untersuchungen sind Oxydationen von Kohlenwasserstoffen. Unter ihnen sind z. B. die Messungen von Robertson u. Waters[16] am Tetralin von grundsätzlichem oder die Arbeiten von Hock[6] über das Cumolperoxyd auch von technischem Interesse. Ungünstiger als bei diesen einfachen Systemen liegen die Verhältnisse bei Kohlenwasserstoffgemischen, deren Oxydationsverhalten

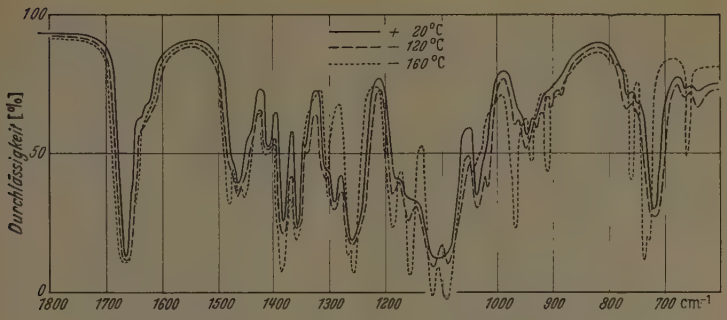


Abb. 5. Spektren des cis-Propenylpropyläthers bei verschiedenen Temperaturen

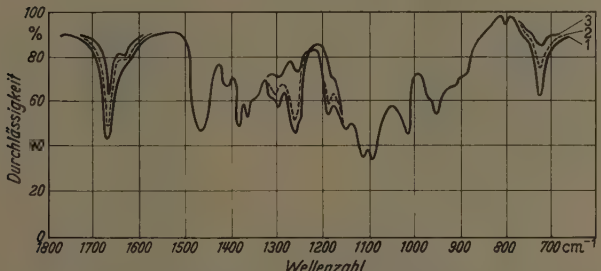


Abb. 6. Bandenveränderungen im Spektrum des cis-Propenylpropyläthers bei Polymerisation über Aluminiumchlorid bei —120° C, (1) = t_0; (2) = t_{25}; (3) = t_{75}

im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als Motorenöle oder als elektrische Isolierstoffe in einer großen Anzahl von Arbeiten geprüft worden ist.

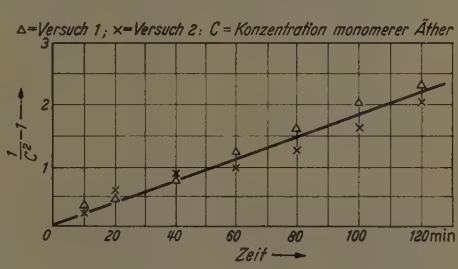


Abb. 7. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Polymerisation von cis-Propenylpropyläther

Das Schema einer Laboratoriumsapparatur zur registrierenden Bestimmung der Oxydierbarkeit von Mineralölfraktionen wird in Abb. 9 (S. 118) gezeigt[9]. Der durch eine Membranpumpe im Kreislauf geführte Sauerstoff streicht über das in einem thermostatierten Reaktionsgefäß mit einem Magnetrührer rasch umgewälzte Öl. Er nimmt dabei die gas- und dampfförmigen Reaktionsprodukte mit. Die leicht kondensierbaren Substanzen, vorwiegend Wasser, Aldehyde, Ketone und Säuren, werden in einer Kühlfalle abgeschieden und schließlich gaschromatographisch analysiert.

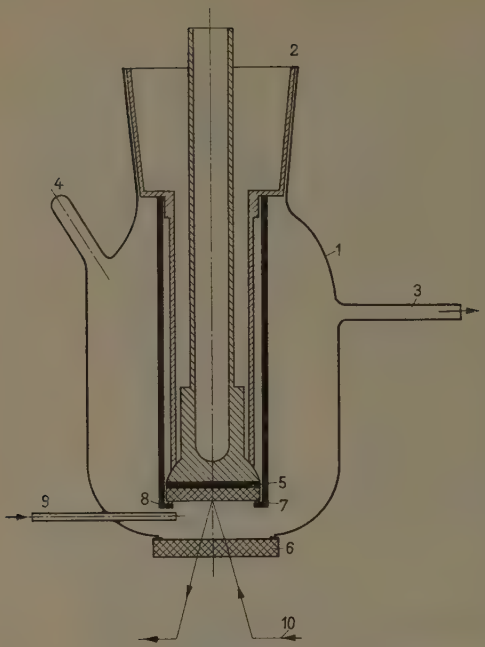


Abb. 8. Kälteküvette, Reflexionstyp.
1 Küvettenmantel (Glas), *2* Küvettenaufsatz mit Kühlfinger (Metall), *3* Pumpstutzen, *4* Thermoelement, *5* Metallspiegel, *6* Außenfenster (Steinsalz), *7* Küvettenfenster (Steinsalz), *8* Schraubfassung, *9* Substanzeinlaß, *10* Strahlengang

Die Gase, die neben dem Sauerstoff Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd enthalten, durchlaufen einen magnetischen Sauerstoff-Analysator und einen auf Kohlenmonoxyd eingestellten Ultrarotabsorptionsschreiber. Da andere als die genannten Gase nicht vorhanden sind, kann aus der Sauerstoff- und Kohlenmonoxydbilanz der Kohlendioxydgehalt errechnet werden. Durch einen Manostaten wird der Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs geregelt. Die Sauerstoff-Zufuhr wird entsprechend der Hebung des Niveaugefäßes zum Sauerstoffbehälter über der Zeit geschrieben. In Abb. 10 sind zwei Typen von

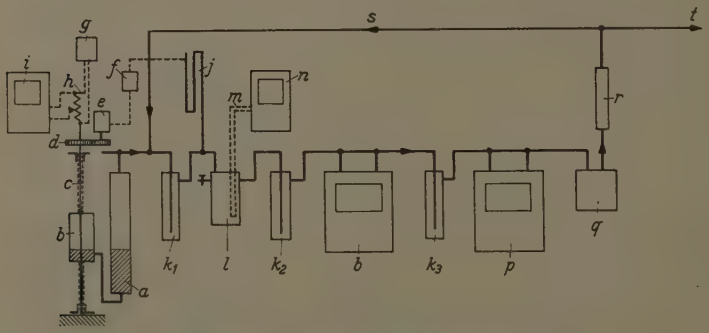


Abb. 9. Schema der Oxydationsumlauf-Apparatur.
a Gasbürette; *b* Niveaugefäß; *c* Leitspindel; *d* Zahnradübertragung; *e* Motor; *f* Relais; *g* Batterie; *h* Potentiometer; *i* Gasmengenschreiber; *j* Manostat; *k* Kühlfallen; *l* Reaktionsgefäß; *m* Thermoelement; *n* Temperaturschreiber; *p* Ultrarot-Absorptionsschreiber; *q* Membranpumpe; *r* Rotamesser; *s* Umlaufleitung; *t* Vakuum-Anlage

Reaktionsgefäßen dargestellt. Dem Rührgefäß (a) können Proben der flüssigen Phase zur ultrarotspektroskopischen Analyse nur diskontinuierlich entnommen werden. In dem Kreislaufgefäß (b), in dem der Flüssigkeitstransport durch eine kleine Mammutpumpe erreicht wird, ist die Veränderung der flüssigen Phase kontinuierlich ultrarotspektroskopisch durch die Durchflußzelle zu verfolgen. Es gelingt, eine Bilanz des

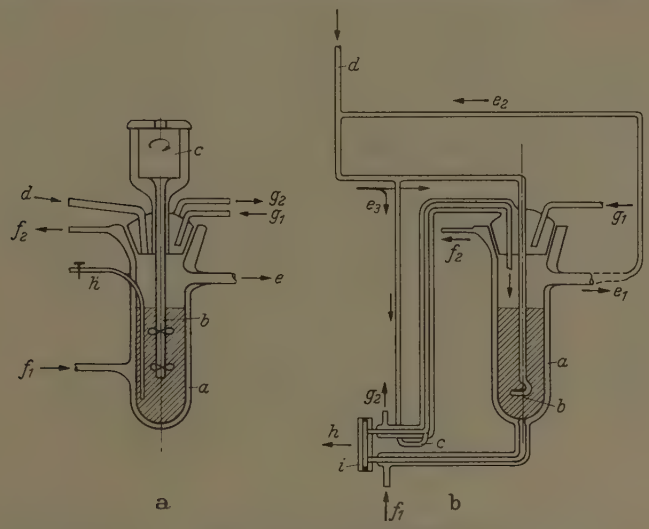


Abb. 10a. Oxydationsrührgefäß.

a Thermostatiermantel; *b* Rührer; *c* Antriebsmotor; *d* Sauerstoffeintritt; *e* Gasaustritt; *f* Heizflüssigkeit-Anschlüsse; *g* Kühlflüssigkeit-Anschlüsse; *h* Probenahmehahn

Abb. 10b. Oxydationsumlaufgefäß.

a Thermostatiermantel; *b* Gasfritte; *c* Cotrellpumpe; *d* Sauerstoffeintritt; *e* Gasaustritt und -umlauf; *f* Heizflüssigkeit-Anschlüsse; *g* Kühlflüssigkeit-Anschlüsse; *h* Spektrographen-Strahlengang; *i* Meßküvette

verbrauchten Sauerstoffs über die flüssigen und die flüchtigen Reaktionsprodukte aufzustellen[7]. Aus ihr können Rückschlüsse auf den Einfluß der verschiedenen Variablen gezogen werden. Die durch Vorversuche festgelegten und zur Auswertung herangezogenen Zusammenhänge zwischen Sauerstoffverbrauch einerseits und Neutralisationszahlen, Schlüsselbandenextinktionen, Gaszusammensetzungen usw. andererseits können hier nicht behandelt werden.

Die Beispiele sollen zeigen, daß durch planvollen Einsatz kontinuierlich arbeitender, physikalisch-chemischer Meßverfahren dem Verfahrenstechniker in vielen Fällen rasch umfassendes Material als Grundlage seiner Entwicklungen zur Verfügung gestellt werden kann. Die prinzipiellen

Gesichtspunkte eines derartigen Einsatzes sollten für verschiedene Gebiete geschildert werden. Auswahl und Ausbau der für die jeweilige Aufgabe geeigneten Methode werden meist nur durch die gleichverantwortliche Zusammenarbeit verschiedener Disziplinen zu einem sinnvollen Ergebnis führen.

Literatur

[1] Barrer, R. M.: Diffusion in and trough Solids, Cambridge 1951. — [2] Böttger, H.: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Leipzig 1936ff. — [3] Fuchs, W., u. F. Glaser: Dechema Monogr., **29**, 43 (1957). — [4] Hampel, B., u. H. Luther: unveröffentlicht. — [5] Hiemenz, W., u. H. Luther: Chemie-Ing.-Techn. (im Druck). — [6] Hock, H., u. H. Kropf: Angew. Chem. **69**, 313 (1957). — [7] Klose, A.: Diss. Braunschweig, unveröffentlicht. — [8] van Krevelen, D. W., u. H. A. G. Chervin: Chem. Engng. Sci. **2**, 66 (1951). — [9] Luther, H.: Molecular Spectroscopy, Inst. of Petroleum, London 1955, S. 150ff. — [10] Luther, H., G. Brandes, H. Günzler u. B. Hampel: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 1012 (1955). — [11] Luther, H., u. W. Hiemenz: Chemie-Ing.-Tech. **29**, 530 (1957). — [12] Luther, H., u. W. Stein: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1115 (1956). — [13] Meyer, H.: Diss. Braunschweig 1958. — [14] Meyer, H., u. H. J. Meyer: Diplomarb., Braunschweig 1955. — [15] Milligan, D. E., E. D. Becker and K. S. Pitzer: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2707 (1956). — [16] Robertson, A., and W. A. Waters: Trans. Faraday Soc. **42**, 201 (1946); J. chem. Soc. (London) **1948**, 1574. — [17] Röck, H., u. L. Sieg: Z. physik. Chem., N. F. **3**, 355 (1955).

Prof. Dr. H. Luther, Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule, Braunschweig, Fasanenstr. 3

Gaschromatographische Analysen von Reinstäthylen

Von
Gerd Nodop

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. März 1958)

Die immer höher werdenden Anforderungen an die Reinheit von Äthylen machten die Ausarbeitung neuer Analysenverfahren für Reinstäthylen erforderlich. Da die Gaschromatographie in den letzten Jahren zu einem der elegantesten Verfahren in der Gasanalytik geworden ist, bestand die Absicht, möglichst viele Verunreinigungen im Reinstäthylen gaschromatographisch zu erfassen.

In den meisten Fällen sind die Spurenverunreinigungen in Größenordnungen zwischen 5 und 100 ppm vorhanden, so daß eine von der üblichen Gaschromatographie abweichende Technik anzuwenden ist. Über die hierbei gemachten Erfahrungen und die aufgetretenen Probleme soll im folgenden berichtet werden.

Allgemeines

Die Untersuchungen wurden mit einem Gaschromatographen von Perkin-Elmer, Modell 154B, in Verbindung mit einem 5 mV-Schreiber durchgeführt.

Das Trägergas wurde vor Eintritt in die Apparatur getrocknet, indem es durch eine 1 m lange Kupferröhre (Innendurchmesser 4 mm) geleitet wurde, die mit Linde's Molekularsieb 13X gefüllt war.

Die zu untersuchenden Gasproben wurden direkt aus der Druckgasflasche in das Probeneinlaß-System geleitet. Dadurch wurde das Abfüllen vermieden, das eine zusätzliche Fehlerquelle, vor allem bei der Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff, sein könnte. Der Druck der Proben entsprach im allgemeinen dem jeweiligen Barometerstand.

Bei Spurenanalysen müssen die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß die Peaks der Verunreinigungen möglichst hoch werden, damit sie auch bei geringer Konzentration der entsprechenden Komponenten noch ausgemessen werden können. Da die Peakhöhe unter anderem von der eindosierten Probengasmenge abhängig ist, wurden Dosierschleifen in Größen bis zu 25 ml eingesetzt.

Mit Modellmischungen bekannter Zusammensetzungen aus Äthylen und den in Frage kommenden Komponenten wurden die Nachweisgrenzen für die einzelnen Komponenten ermittelt und die erforderlichen Eichungen durchgeführt.

Für die Bearbeitung des vorliegenden Problems erwiesen sich vier verschiedene Trennsäulen als besonders gut geeignet. Die stationären Phasen dieser Kolonnen waren:

1. Material „D" von Perkin-Elmer (Tetraisobutylen auf Celite)
2. Lindes Molekularsieb 13X (14 × 30 mesh)
3. Silicagel der Davison Chemical Company (100—200 mesh)
4. Silicagel von Beckman Instruments

Mit jeder dieser Kolonnen konnten bestimmte Gruppen von Verunreinigungen erfaßt werden.

I. Nachweis der C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe

Die Auftrennung zur quantitativen Bestimmung dieser Komponenten wurde mit einer 8 m langen Säule durchgeführt, die mit Material „D" von Perkin-Elmer gefüllt war.

Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Trägergas Wasserstoff (unter einem Druck von 1 atü); Temperatur 25°C; Probenvolumen 5 ml; Spannung 7,4 V.

Das hiermit erhaltene Chromotogramm (Abb. 1) einer Modellmischung zeigt, daß das Verhältnis der Retentionszeit von Propan zu der von Äthylen groß genug war, um eine einwandfreie Trennung beider Komponenten zu erreichen. Der Peak des Äthans dagegen wurde durch den verbreiterten

Äthylenpeak verdeckt. Ebenso war die Auflösung zwischen Kohlendioxyd und Äthylen nicht groß genug, so daß weder Äthan noch CO_2 in geringen Mengen mit dieser Kolonne bestimmt werden konnten.

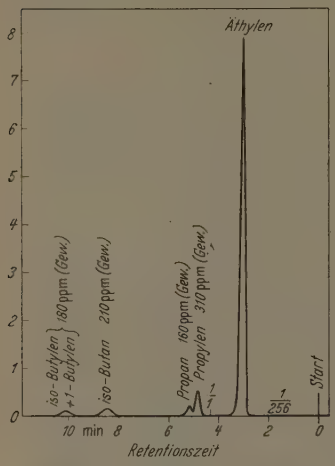


Abb. 1. Chromatogramm einer Modellmischung aus Äthylen und C_3- sowie C_4-Kohlenwasserstoffen, erhalten mit einer 8m-D-Kolonne. Gerät: Perkin-Elmer 154 B

Für die C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe ergaben sich unter den obigen Bedingungen folgende Nachweisgrenzen:

Propan und Propylen
je 50 ppm (Gew.)

C_4-Kohlenwasserstoffe
je 100 ppm (Gew.).

II. Bestimmung von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd und Methan

Der Nachweis dieser fünf Komponenten erfolgte mit einer Doppelkolonne, die aus einem 2 m-Teil mit Linde's Molekularsieb 13X und, daran anschließend, einem 30 cm-Teil mit Silicagel der Davison Company zusammengesetzt war.

Die Versuchsbedingungen waren:

Trägergas Helium, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 35 ml/min, bei einem Druck von 0,7 atü; Temperatur 25° C; Probenvolumen 5 oder 25 ml; Spannung 7,4 V.

Die Auflösung der einzelnen Peaks war unter diesen Bedingungen vollständig (Abb. 2). Jedoch wurde das Verhältnis der Retentionszeiten von Methan und Kohlenmonoxyd vom Feuchtigkeitsgehalt der Kolonne beeinflußt, so daß hier besonders auf die Ausschaltung von Feuchtigkeit geachtet werden mußte. Das Äthylen erschien nicht als Peak, da es vom Molekularsieb adsorbiert wurde.

Bemerkenswert erscheint, daß der Wasserstoffpeak positiv geschrieben wurde. Dies trat immer dann ein, wenn weniger als 0,3 ml Wasserstoff eindosiert wurden. Mischungen von wenig Wasserstoff mit viel Helium müssen also eine geringere Wärmeleitfähigkeit besitzen als reines Helium. Die Mischung, deren Chromatogramm (Abb. 2) wiedergegeben ist, enthielt 50 ppm (Mol) Wasserstoff. In dem eingesetzten Probenvolumen von 25 ml waren also nur 0,00125 ml Wasserstoff vorhanden, so daß der Wasserstoffpeak positiv geschrieben werden mußte.

Beim Einsatz der 25 ml-Probe wurde ein starker Druckstoß erzeugt, der sich durch einen Doppelpeak unmittelbar nach dem Einfahren bemerkbar machte. Die Peaks der Inerten wurden dadurch aber nicht beeinflußt,

so daß trotzdem eine einwandfreie Auswertung der Chromatogramme möglich war.

Da die Molekularsiebkolonne alle Kohlenwasserstoffe außer Methan adsorbiert, würden durch deren Anwesenheit die weiteren Analysen gestört werden. Um diese Störungen auszuschalten, kann man entweder die Molekularsiebkolonne nach jeder Analyse regenerieren, indem in Gegenrichtung ein stärkerer Trägergasstrom bei etwa 150° C durchgeleitet wird; oder man entfernt die Kohlenwasserstoffe vor der Analyse.

Es ist sehr umständlich und zeitraubend, die Molekularsiebkolonne zu regenerieren, deshalb wurden die Kohlenwasserstoffe außer Methan vor dem Einfahren in die Apparatur an Aktivkohle[1] in einer 1 m langen Kolonne (Innendurchmesser 4 mm) adsorbiert. Diese Vorkolonne wirkt als Trennsäule, mit sehr kurzen Retentionszeiten für die Inerten einschließlich Methan und sehr langen Retentionszeiten für C_2. Die Länge von 1 m ergab sich aus der Notwendigkeit, daß die Retentionszeit für C_2 in der Kohlekolonne größer sein mußte als die Retentionszeit von Kohlenmonoxyd in der Gesamtanordnung Aktivkohle — Molekularsieb — Silicagel, also größer als 11,5 min. Dadurch konnte erreicht werden, daß der CO-Peak geschrieben wurde, während sich das C_2 und die höheren Kohlenwasserstoffe noch in der Kohlekolonne befanden. Nach dem Erscheinen des CO-Peak wurde auf eine zweite Vorkolonne umgeschaltet, so daß keine Kohlenwasserstoffe außer Methan in die Molekularsiebkolonne gelangen konnten.

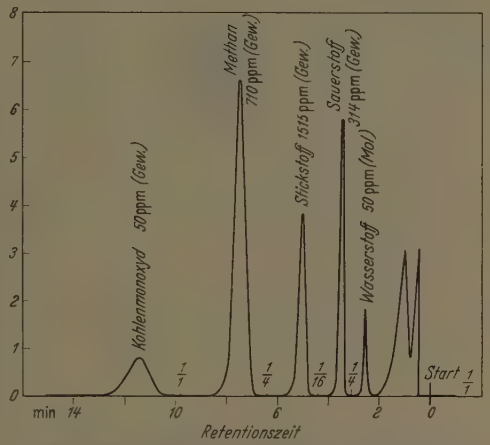


Abb. 2. Chromatogramm einer Mischung aus Äthylen und den Inerten, erhalten mit der Doppelkolonne aus 2 m Molekularsieb 13 X und 30 cm Silicagel. Gerät: Perkin-Elmer 154 B

Durch Rückspülung mit Helium (80 ml/min) wurden die adsorbierten Kohlenwasserstoffe bei Zimmertemperatur innerhalb von etwa 12 min aus der gebrauchten ersten Kohlekolonne ausgewaschen, womit diese wieder einsatzfähig war. Die Anordnung dieser beiden Kohlekolonnen geht aus Abb. 3 (S. 124) hervor.

[1] Type Supersorbon 0,3—0,5.

Durch diese Arbeitsweise waren die Inerten jeweils dis zur nachstehenden Konzentration nachweisbar:

Wasserstoff	5	ppm (Mol)
Sauerstoff	4	„ (Gew.)
Stickstoff	7	„ „
Methan	7	„ „
Kohlenmonoxyd	10	„ „

Nach 15 Analsyen wurde die Retentionszeit des Äthans in der Kohlekolonne noch einmal bestimmt. Sie betrug jetzt etwa 60 min, während an der frisch gefüllten Kolonne nur etwa 15 min gemessen wurden.

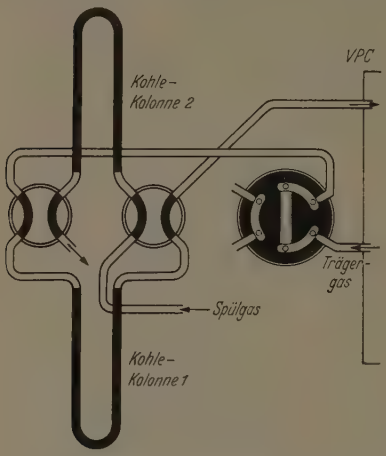


Abb. 3. Anordnung der vorgeschalteten Kohlekolonnen

III. Nachweis von Äthan sowie Methan und Kohlenmonoxyd

Diese drei Komponenten ließen sich mit einer 3 m langen Silicagelkolonne (mit Silicagel der Davison Comp.) bestimmen.

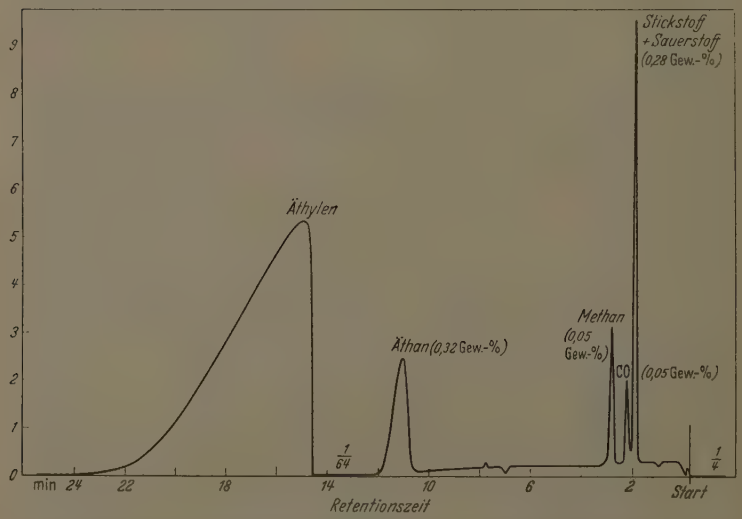


Abb. 4. Chromatogramm einer Äthylenmischung, erhalten mit der Davison-Silicagelkolonne. Gerät: Perkin-Elmer 154 B

Um eine hinreichende Auflösung zwischen dem Sauerstoff-Stickstoff-peak einerseits und denen von Methan und Kohlenmonoxyd andererseits zu erreichen, war eine derartige Kolonnenlänge erforderlich. Eine 1 m-Kolonne würde ausreichen, wenn nur das Äthan erfaßt werden soll.

Die Versuchsbedingungen waren:

Trägergas Wasserstoff (mit 75 ml/min bei 2,3 atü); Temperatur 23°C; Probenvolumen 5 oder 25 ml; Detektorspannung 7,4 V.

Das Chromatogramm einer Modellmischung beim Einsatz einer Probengasmenge von 25 ml zeigt Abb.4. Durch diese große Probenmenge wurde wieder ein starker Druckstoß erzeugt, der sich aber anders bemerkbar machte als bei der Molekularsiebkolonne (Kap. II). Die Grundlinie stieg jetzt schnell an und erreichte erst langsam wieder ihren Ausgangswert. Außerdem traten zwischen den Peaks von Methan und Äthan, immer an derselben Stelle, je ein negativer und ein positiver „Peak" auf.

Durch Angleichen des Gasprobendruckes an den des Trägergases (2,3 atü) konnten die Schwankungen der Grundlinie nicht vermieden werden. Hierdurch wurde allerdings die eindosierte Gasmenge auf das 2,3 fache erhöht, wodurch die Peaks entsprechend vergrößert und somit die Empfindlichkeit gesteigert wurde.

Das Chromatogramm ließ sich aber trotz dieser regelmäßigen Schwankungen der Grundlinie auswerten, wobei sich die folgenden Empfindlichkeiten ergaben:

Kohlenmonoxyd 20 ppm (Gew.), neben maximal etwa 0,1% ($N_2 + O_2$); Methan 20 ppm (Gew.); Äthan 60 ppm (Gew.).

Die höheren Kohlenwasserstoffe (C_3^+) ließen sich nicht mehr erfassen, weil ihre Retentionszeiten bereits zu lang waren (etwa 50 min für Propan und etwa 130 min für Propylen). Deren Peaks waren sehr breit und flach, so daß sie sich bei der geringen Konzentration kaum mehr von der Grundlinie abhoben. Auch das Kohlendioxyd, dessen Peak unmittelbar vor dem des Äthylens lag, war nicht zu bestimmen.

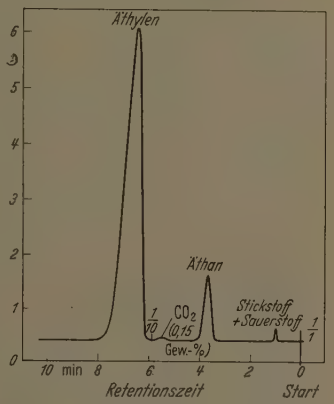


Abb. 5. Chromatogramm einer Äthylenmischung, erhalten mit einer Beckman-Silicagelkolonne Gerät: Beckman/GC 2

IV. Nachweis des Kohlendioxyds

Für kurze Zeit stand uns das Gerät GC-2 von Beckman-Inst. mit einer 1,20 m langen Silicagel-Kolonne dieser Firma für Versuche zur Verfügung. Hier lag der CO_2-Peak mit guter Auflösung zwischen denen von Äthan und Äthylen (Abb.5).

Das Gerät wurde unter den folgenden Versuchsbedingungen betrieben: Trägergas Wasserstoff; Temperatur 40°C; Probenvolumen 1,25 ml; Detektorstrom 350 mA.

Mit dem vorhandenen Dosiergefäß von 1,25 ml ließen sich gerade noch 0,15 Gew.-% CO_2 und 0,10 Gew.-% Äthan erfassen. Es ist aber anzunehmen, daß durch Erhöhung der Einsatzmenge auf 25 ml noch 75 ppm (Gew.) Kohlendioxyd, sowie 50 ppm (Gew.) Äthan nachweisbar wären. Kohlenmonoxyd und Methan ließen sich mit dieser Kolonne ebenso bestimmen wie mit der in Kap. III beschriebenen Davison-Silicagelkolonne. Eine die Analyse störende Adsorption von Kohlendioxyd an Silicagel konnte nicht festgestellt werden.

Zusammenfassung

Mit den Trennsäulen Tetraisobutylen, Molekularsieb 13X und Silicagel war es möglich, zehn der im Reinstäthylen möglicherweise als Spurenverunreinigungen auftretenden Komponenten quantitativ zu bestimmen.

Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Komponente	Nachweisgrenze ppm (Mol, sonst Gew.)	Kolonne*	Probenvolumen (ml)	beschrieben in Kapitel
Wasserstoff	5 Mol	2	25	II
Sauerstoff	4	2	25	II
Stickstoff	7	2	25	II
Kohlenmonoxyd	10	2	25	II
	20**	3	25	III
Kohlendioxyd	etwa 75***	4	25	IV
Methan	7	2	25	II
	20	3	25	III
Äthan	60	3	25	III
	etwa 50***	4	25	IV
Propan	50	1	5	I
Propylen	50	1	5	I
C_4-Kohlenwasserstoffe	100	1	5	I

Es bedeutet:
* 1 : 8 m-D-Kolonne (Tetraisobutylen)
2 : Molekularsieb 13X/Silicagel-Kolonne
3 : Silicagel-Kolonne (Davison)
4 : Silicagel-Kolonne (Beckman)
** neben maximal etwa 0,1% ($N_2 + O_2$)
*** von 1,25 auf 25 ml Probenvolumen umgerechnet

In einigen Fällen ließe sich die Nachweisempfindlichkeit noch weiter steigern, etwa durch Erhöhen des Probendruckes oder durch Vermindern

des Trägergasdruckes und Absaugen des Trägergases am Ausgang des Gerätes bei etwa 15 Torr. Die diesbezüglichen Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Dr. Gerd Nodop, Esso A.G., Raffinerie Köln, z. Zt. Hamburg-Harburg, Moorburger Str. 16

Varian Associates Wassenaar, Netherlands

Chemical Analysis by Means of Nuclear Magnetic Resonance

By
W. G. Proctor

With 9 Figures in the Text

(Eingegangen am 8. Februar 1958)

The phenomenon of nuclear magnetic resonance (abbreviated hereafter to NMR), discovered a little more than a decade ago, has in recent years become an important tool in the hands of the chemist. This can be understood when some ten milligrams of a pure substance, in liquid form or dissolved in a suitable solvent and contained in a small test tube, can be analyzed non-destructively in a matter of minutes by an NMR apparatus* to produce a spectrum characteristic of the structure of the molecule. Particularly unusual is that the spectrum can often be understood immediately; indeed, only the short introduction to NMR below will be sufficient for one without experience to be able to correlate structures and spectra in the examples below. As will also be seen, various familiar phenomena such as hydrogen bonding, hydrogen exchange, and so on, will affect the spectra in a predictable fashion. Needless to say, an apparatus producing a spectrum which is unique to each molecule is exactly the tool the analyst requires.

Of the 300-odd stable isotopes, about 40% of them have nuclei possessing an intrinsic nuclear angular momentum, or spin, specified by the spin quantum number I. Being charged, and possessing angular momentum, these nuclei also possess a magnetic moment μ. In a magnetic field H such a nucleus has $21 + 1$ equally spaced stationary energy states, given by the classical expression $E = -\bar{\mu} \cdot \bar{H}$. In particular the nucleus of the hydrogen atom, the proton, having spin $^1/_2$, has two such states, one with

* A commercial nuclear magnetic resonance spectrometer for chemical work of the kind described in this paper is manufactured by Varian Associates, Palo Alto, California. Information may be obtained directly from Varian Associates, or in Germany, from their distributors, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim, Oberbayern.

angular momentum component $\hbar/2$ along the direction of the field, and one with the angular momentum component $\hbar/2$ opposite to the direction of the field. In each of these states the component of the magnetic moment along the magnetic field is $+\mu$ and $-\mu$, respectively, so that the energy difference between these two orientations of the proton in the field H is $2\,\mu\,H$. As is usual in spectroscopy, a quantum of electromagnetic energy is capable of causing a transition from one of these two states to the other when, among other things, the angular frequency of the quantum is

$$\omega = \frac{2\,\mu H}{\hbar} = \frac{\mu}{\left(\frac{\hbar}{2}\right)} H\,.$$

Although this expression has been derived for a nucleus of spin $^1/_2$ it is generally true that for nuclei of spin I that

$$\omega = (\mu/\mathrm{I}\,\hbar)\,H\,. \tag{1}$$

One notes from (1) that (a) the frequency necessary for a transition, that is, a nuclear reorientation in a magnetic field, is proportional to the field, and that (b) the constant of proportionality depends only upon nuclear properties and in particular is the ratio of the magnetic moment to the angular momentum, or the gyromagnetic ratio.

The magnitudes of gyromagnetic ratios found for all nuclear species are such that for magnetic fields convenient to reach in the laboratory, the necessary transition frequencies fall conveniently into the megacycle range. Again, using the proton as an example, the gyromagnetic ratio is 4.26 Kc/gauß, so that in a field of 10 Kg, a transition frequency of 42.6 Mc occurs; in a field of 14.1 Kg, a transition frequency of 60 Mc occurs, and so on.

These transitions, or nuclear magnetic resonances were first observed in 1945[3,4] Since that time the phenomenon has proved to be a useful tool for physicists for the exploration of the many properties of solids, liquids, and gases. The particular qualities that make NMR of such great interest for the chemist can be better understood after a brief description of how a resonance is seen.

The substance to be examined, say organic molecules in the liquid state, is placed in a test tube which in turn is placed in an intense magnetic field. A radiofrequency transmitter, fixed, say at 60 Mc, provides current at this frequency in a coil wrapped the test tube. The alternating magnetic fields, interacting with the nuclear magnetic moments of the protons in the organic molecules, cause transitions only when the magnetic field assumes the correct value, or 14,100 gauß in this example. The nuclear reorientations are detected by a second coil and amplified at the same frequency, 60 Mc., and after detection may be presented upon an oscilloscope screen or upon recording paper. As the magnetic field is caused to

sweep slowly through the resonance region, say crudely from 14,099 gauß to 14,101 gauß, a picture of the resonance will be seen on the screen or upon the paper. This short description is illustrated by Fig. 1.

Happily for the chemist the nuclei of the hydrogen atoms located at different places on the organic molecule do not appear on the recording at the same place, so that the observed resonance has a structure which is characteristic of the molecule being examined. The reason for this is that internal magnetic fields are generated within the molecule as it is placed in the strong laboratory magnetic field. These internal fields are caused by the admixing of higher lying paramagnetic states of the molecular

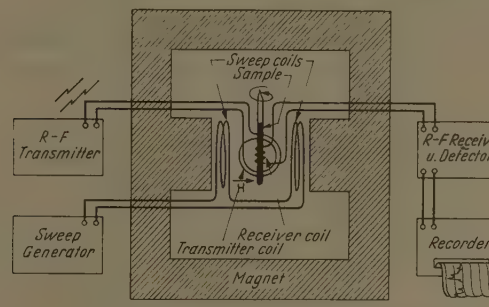


Fig. 1. Block diagram of an NMR spectrometer

orbitals to form a slightly different groundstate orbital, and by the cyclotron motion imposed upon the normal electron motion. This latter effect, clearly, gives a local diamagnetic field which depends upon the electron density at the proton in question; hydrogen atoms in different parts of the molecule have slightly different electron densities, being bonded to carbon atoms which have neighbors of differing electronegativity. The proton spectrum of ethanol, CH_3-CH_2-OH, for example shows three well separated resonances, of amplitude ratio 3 : 2 : 1 which can be associated with the protons in the CH_3-, -CH_2-, and -OH groups respectively. These effects are small, the outer peaks in the ethanol spectrum being separated by only 40 milligauß at 10,000 gauß; they are, however, linear with the applied field, so that to obtain the greatest resolution between the chemical groups it is important to use a field as intense as practicable. Again, simple reasoning shows that the amplitude of the signals observed is approximately proportional to H^2. On the other hand, an extremely homogeneous magnetic field over the sample volume is required. If different parts of the sample were at different fields at the same time, one would obtain a superposition of resonances which would result in one broad line, containing no information about the molecule, but possibly a

little about the structure of the magnetic field. It is clear why this phenomenon, called the chemical shift, escaped the earliest workers.

The remarkable good luck of having an NMR spectrum which shows in characteristic positions in the spectrum, and with characteristic ampli-

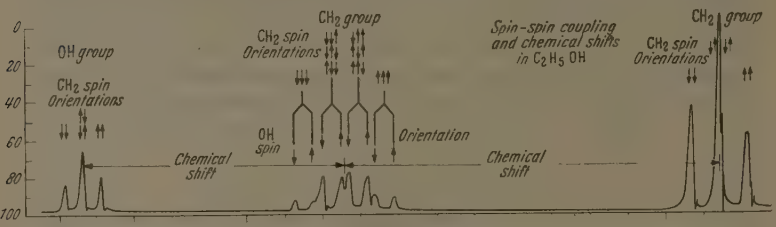


Fig. 2. Spectrum of ethanol. The fine structure is related to the spin orientations of the neighbouring groups

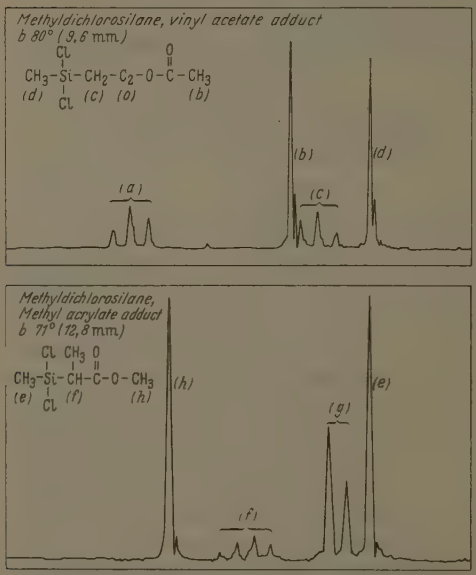


Fig. 3. Spectra of methyldichlorosilane, vinyl acetate adduct, and methyldichlorosilane, methyl acrylate adduct, taken at 30 Mc. Peak assignments are given by the letter adjacent to the appropriate chemical group

tudes as well, the different chemical groups making up the molecule, is not at an end.

There is an interaction between the chemical groups known as the spin-spin interaction which gives a further structure to each group and which is characteristic of the neighbouring groups. This is due to the magnetic interaction of each nucleus with its bonding electrons and can be best illustrated by its effect. Choosing to examine ethanol again, we find that the resonance of the CH_3 group is split into a triplet with an intensity ratio of 1 : 2 : 1.

At the time of the resonance of the CH_3 group, there are some molecules, or to be exact, 25% of them, with both protons in the neighbouring CH_2 group parallel to the magnetic field. In 50% of the molecules, one proton

or the other will be parallel to the field, the other opposed. And in 25%, both protons will be opposed to the magnetic field. (One should of course speak of the magnetic substates of the symmetric and anti-symmetric combination of the two CH_2 spins). Hence, the triplets observed for these

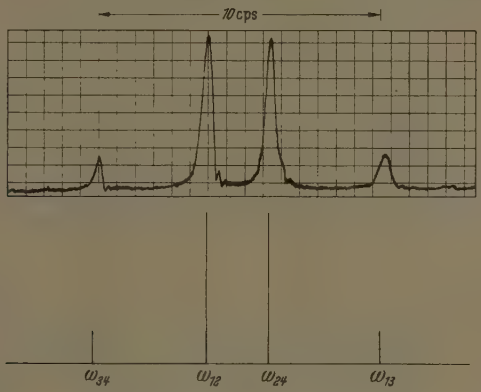


Fig. 4. The proton spectrum of 2-bromo-5-chlorothiophene compared to its theoretical spectrum

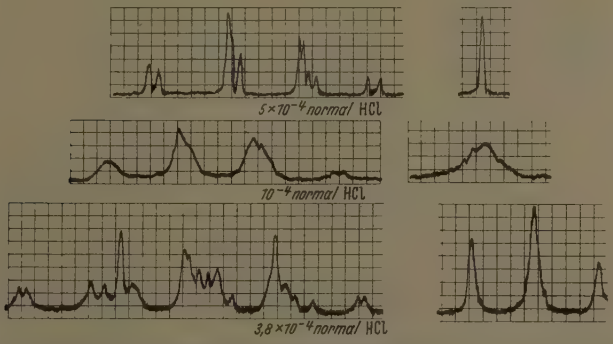


Fig. 5. The spectra of the CH_2 group, on the left, and the hydroxyl proton on the right, of ethanol, as a function of the concentration of HCl

two groups are explained; the octet observed for the CH_2 group is explained as well by the spin orientations of the neighbouring groups illustrated above the ethanol spectrum of Fig. 2.

This paper will be concluded by a number of illustrative spectra; the spectra of Fig. 3 have been selected because they show clearly their relationship to the molecular structure. In the upper spectrum, one expects

four groups, two of intensity 3, from the two CH_3 groups, and two of integrated intensity 2, from the two CH_2 groups. These are evident; since the CH_3 groups have no neighbouring groups containing protons, they will be

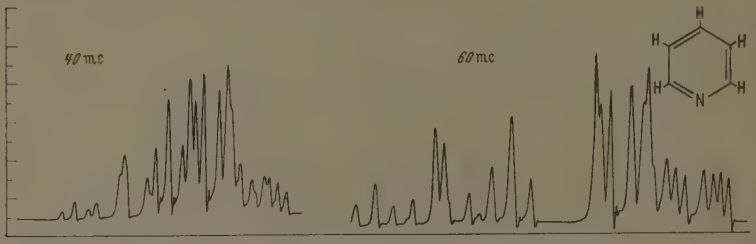


Fig. 6. The spectra of pyridine compared at 40 Mc and 60 Mc

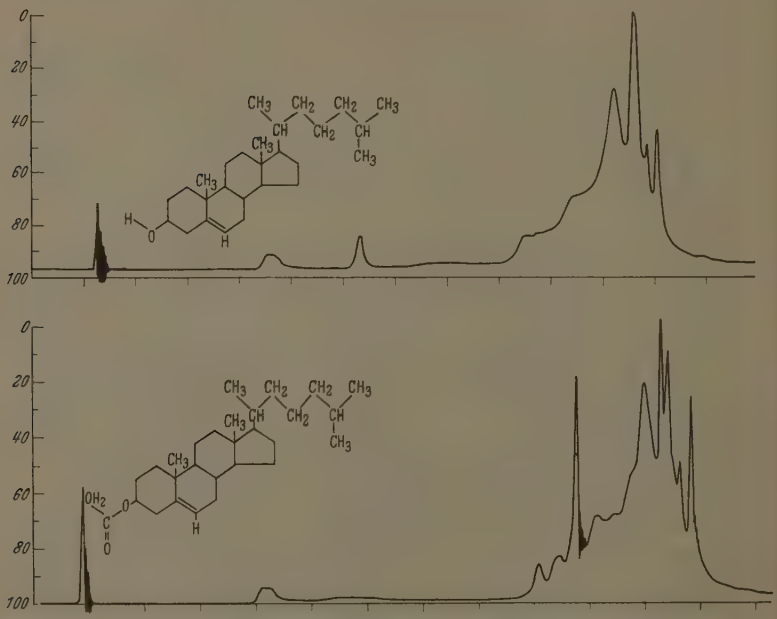


Fig. 7. The proton spectrum of cholesterol in CS_2 at 40 Mc (above) and the proton spectrum of cholesterol acetate in CS_2 at 40 Mc (below)

singlets. Group (b) lies to the left of group (d) because of its proximity to the strongly electronegative oxygens; The CH_2 group (a) lies to the left of (c) for the same reason. The CH_2 groups, being neighbours, split each other as expected into triplets.

The lower spectrum differs principally in that the center of the molecule now contains a CH and a CH_3 group, giving rise to a doublet of intensity 3, and a quartet of intensity 1.

Although in Fig. 4 (p. 131) one would expect to see two doublets, the spectrum does not so appear. The reason for this is that the description above has assumed that one has initially chemically shifted groups upon which the

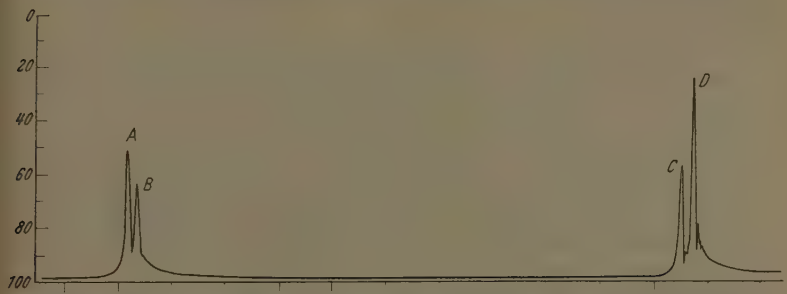


Fig. 8. The proton spectrum at 30 Mc of a mixture of two parts of ortho-xylene and one part of para-xylene. Peaks *A* und *B* are those due to the benzene ring protons in ortho- and para-xylene, respectively, while peaks *D* and *C* represent the corresponding methyl protons. Field: 7050 gauß (30 Mc); signals: H^1; sweep rate: 13 milligauß min

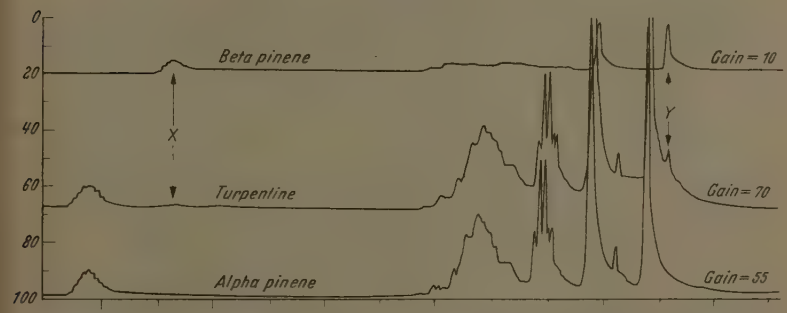


Fig. 9. An analysis of turpentine. Clearly α-pinene represents a major component of turpentine, although the β-pinene peaks at *X* and *Y* show that the turpentine sample contains about 4.9% β-pinene

spin-spin couplings act as a perturbation. In this case, where the spin-spin coupling is about as large as the chemical shift, the secular determinant for the spin system must be solved exactly[1].

Fig. 5 (p. 131) illustrates the effects of the hydroxyl proton exchange in ethanol. As the rate of exchange is made to increase catalytically by the addition of HCl, from the lower figures toward the upper ones, the structures illustrated grow through stages shown. The structure changes rapidly when the rate of exchange of the hydroxyl proton is about the same as the

splittings it suffers; hence, it was possible with the experiment illustrated here to measure exchange times which ranged from 1 to 100 cps[2].

Fig. 6 (p. 132) illustrates the advantage secured by operating at as high a field as possible. The two spectra are both that of pyridine, taken respectively at 40 Mc (9.4 Kg) and 60 Mc (14.1 Kg). What appears to be a single complex spectrum at 40 Mc is well separated into two groups containing distinguishable lines at 60 Mc, and is consequently much more susceptable to analysis.

Hydrogen bonding is illustrated in Fig. 7 (p. 132). Substitution of the acetate radical for the hydroxyl group shows the disappearance of the hydroxyl proton resonance and the appearance of the CH_3 line in a characteristic part of the spectrum. Of particular interest here is how the lines in the remaining part of the complex spectrum have become narrower at the same time. This may be explained by assuming that the cholesterol molecules are hydrogen bonded into aggregates, thus slowing random thermal motions and broadening lines, in accordance with a well accepted theory of line widths in liquids.

Examples illustrating the use of NMR for more direct analytical purposes are given in the remaining figures (Fig. 8, 9, p. 133), any comment or explanation being carried in the figure captions.

Figures 1—9 have taken from a paper by J. M. Shoolery submitted to the *Svensk Kemisk Tidskrift* for publication,and from references 1 and 2 respectively of the Technical Informations published by Varian Associates, Palo Alto, California.

References

[1] Anderson, W. A.: Physic Rev. **102**, 151 (1956). — [2] Arnold, J. T.: Physic Rev. **102**, 136 (1956). — [3] Bloch, F., W. W. Hansen and M. E. Packard: Physic Rev. **69**, 127 (1946). — [4] Purcell, E. M., R. V. Pound and H. C. Torrey: Physic Rev. **69**, 37 (1946).

Dr. W. G. Proctor, Groot Hoefijzerlaan 51, Wassenaar, Holland

Aus dem Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH., Überlingen/See

Wahl der stationären Phase für die qualitative gaschromatographische Analyse

Von
G. Raupp

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Mai 1958)

I. Einleitung

In der Gaschromatographie[2,4,5,6] hängt die Rückhaltezeit einer bestimmten Substanz außer von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, Beladung und Säulenlänge im wesentlichen von dem Verteilungskoeffizienten ab, der wiederum von der Art der Probensubstanz, dem Lösungsmittel (stationäre Phase) und der Temperatur bestimmt wird. Dabei haben Dampfdruck, Polarität, Mehrfachbindungen und Molekülstruktur sowohl der Probenkomponenten als auch der stationären Phasen starken Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten. Trotz der verhältnismäßig kurzen Zeit seit der Entdeckung der Gaschromatographie[3] ist schon eine große Zahl von Substanzen auf ihre Eignung als stationäre Phase für die Verteilungsgaschromatographie untersucht worden. Da jedoch viele von ihnen gleiche oder ähnliche Trenneigenschaften besitzen, ist die Zahl der analytisch wertvollen Säulenmaterialien bedeutend geringer.

Im Rahmen dieser Arbeit, die mit den Fraktometern Mod. 154 und 154 B vom Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH. durchgeführt wurde, wurden mit 6 verschiedenen stationären Phasen bei 50°, 100° und 150° C die relativen Rückhaltevolumina (n-Pentan = 1) von 120 organischen Verbindungen mit Siedepunkten von 30—220° C experimentell bestimmt und tabellarisch erfaßt (Abschnitt III). Um die Einflüsse kleiner Änderungen der Strömung und der Säulentemperatur auf die Rückhaltezeit zu kompensieren, wurde bei jeder Messung zur Korrektur ein innerer Standard zugegeben.

Es zeigte sich, daß in manchen Fällen eine Beeinflussung der Rückhaltezeit einer Probe durch andere Komponenten stattfand. Desgleichen veränderte sich die Rückhaltezeit bei nichtlinearen Lösungsisothermen mit der eingebrachten Substanzmenge[6]. Aus diesen Gründen wurden bei den vorliegenden Messungen möglichst kleine Mengen, etwa 1—3 μl, eingespritzt, um im annähernd linearen Isothermenbereich zu bleiben und die Wechselwirkung mit Fremdkomponenten klein zu halten.

II. Wahl der Betriebsbedingungen und der stationären Phase

Für eine gegebene analytische Aufgabe, die mit der Gaschromatographie gelöst werden soll, ergibt sich stets die Frage, welche Temperatur, Säulenlänge und stationäre Phase gewählt werden soll, um dieses Problem bestens zu lösen.

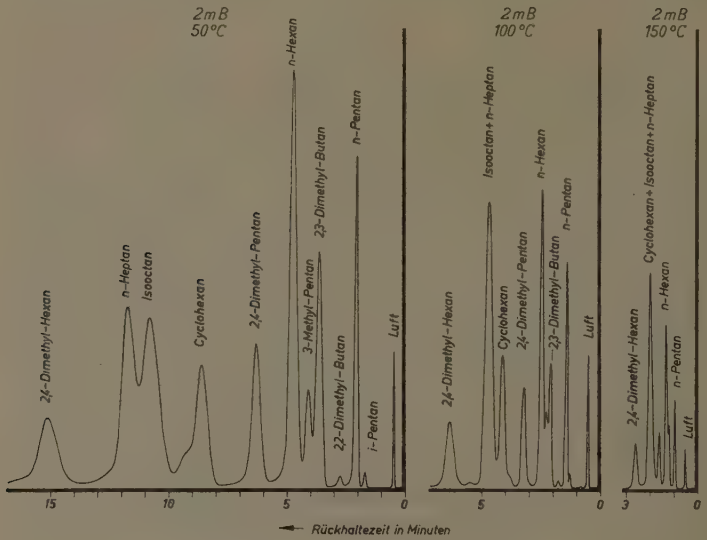


Abb. 1. Trennvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur

1. Bei der Wahl der Säulentemperatur sind mehrere Gesichtspunkte zu beachten, die teilweise gegeneinander wirken.

a) Die Empfindlichkeit der Thermistoren der Wärmeleitzelle ist bei tiefen und mittleren Temperaturen sehr groß und nimmt mit steigender Temperatur nach einer *e*-Funktion ab[7].

b) Das Trennvermögen der Säule steigt mit sinkender Temperatur (Abb. 1).

c) Die Gesamtzeit für die Messung steigt mit sinkender Temperatur.

d) Liegt die Ofentemperatur weit unter dem Siedepunkt der Probensubstanz ($> 75°C$), so tritt eine Bandenverbreiterung durch den längeren Verdampfungsprozeß auf, wodurch das Trennvermögen vermindert wird.

Während die Punkte a) und b) für eine möglichst tiefe Temperatur sprechen, ist durch die Punkte c) und d) der Temperatur eine untere

Grenze gesetzt. Das Optimum liegt in einem Bereich zwischen dem Siedepunkt und ungefähr 50° C unterhalb des Siedepunktes. Bei Mischungen mit größerem Siedebereich muß darauf geachtet werden, daß der Siedepunkt der höchstsiedenden Komponenten möglichst nicht mehr als 75° C über der Säulentemperatur liegt.

2. Für gaschromatographische Analysen sind Säulenlängen von 1 bis 20 m gebräuchlich, wobei man aber in den meisten Fällen mit 1, 2 und 4 m auskommt. Während das Trennvermögen etwa mit der Wurzel aus der Säulenlänge steigt, wächst die Gesamtzeit für die Messung etwa proportional der Säulenlänge. Wenn nicht die Möglichkeit des Übergangs auf eine andere stationäre Phase besteht, ergibt sich für ein größeres Trennvermögen fast immer eine längere Registrierdauer.

Bei Säulenlängen über 4 m kann wegen des zu großen Strömungswiderstandes Kieselgur als Träger nicht mehr verwendet werden. Dafür ist ein grobkörnigeres Material (Sterchamol oder Chromosorb) mit einer Korngröße von 0,25—0,43 mm (35—60 Maschen) besser geeignet.

3. Um die Trenneigenschaften von stationären Phasen kennenzulernen, wurden 120 organische Verbindungen mit Siedepunkten von 30—220° C mit den Säulen:

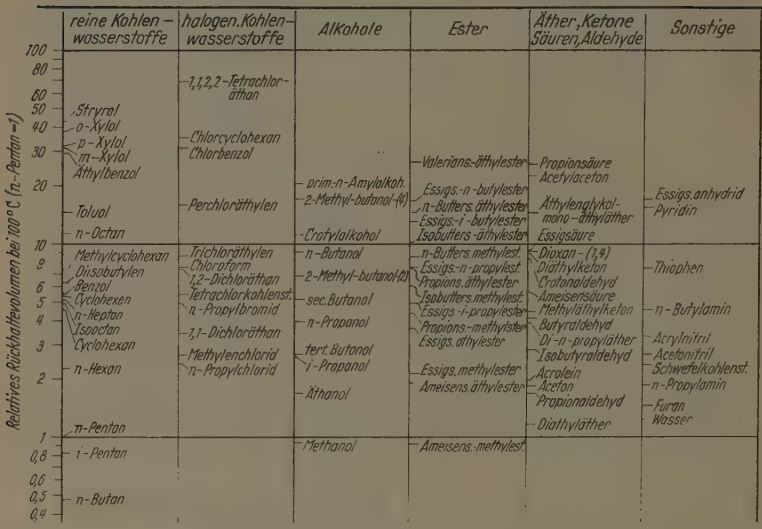
A	Di-n-decylphthalat,	F	Tetraäthylenglykol-dimethyläther,
B	Di-äthylhexylsebacinat	G	Fluoren/Pikrinsäure,
C	Siliconöl DC 200,	K	Polyäthylenglykol,

mit 2 m Säulenlänge bei Temperaturen von 50—100—150° C gemessen und die relativen Rückhaltevolumina (n-Pentan = 1) in Abschnitt III wiedergegeben.

Die Trenneigenschaften hängen hauptsächlich von der chemischen Natur und der Polarität der stationären Phase ab[2,4,5]. Als grobe Regel kann gesagt werden, daß bei unpolaren Flüssigkeiten als stationärer Phase die Trennung etwa nach dem Siedepunkt (bzw. nach dem Dampfdruck) geht, d. h. die niedrigsiedenden Substanzen erscheinen vor den hochsiedenden. Bei polaren Flüssigkeiten können Verschiebungen auftreten, die um so größer sind, je polarer die stationäre Phase ist. Sind Probe und stationäre Phase von ähnlicher chemischer Natur, ist die Löslichkeit gewöhnlich gut. Man nimmt deshalb z. B. zur Analyse von Aromaten Fluoren/Pikrinsäure, für Alkohole Polyäthylenglykol und für Paraffine Siliconöl bzw. Paraffinöl als stationäre Phase.

Trägt man die relativen Rückhaltevolumina in einer „graphischen Tabelle" nach Tab. 1 auf, so wird die Suche nach der günstigsten stationären Phase und den besten Betriebsbedingungen bedeutend erleichtert. Durch die logarithmische Darstellungsweise des Rückhaltevolumens ist es möglich, die zur qualitativen bzw. quantitativen Analyse notwendigen Bandenabstände durch konstante Strecken darzustellen. Dadurch läßt

Tabelle 1. *Relative Rückhaltevolumina*
(Temperatur 100° C, stationäre Phase: Di-n-decylphthalat)



sich rasch feststellen, ob zwei Substanzen zur qualitativen Analyse gerade noch ausreichend bzw. zur quantitativen Analyse vollständig getrennt werden, oder welche Säulenlänge gegebenenfalls dazu notwendig ist. Bei dieser Darstellungsart muß für jede stationäre Phase bei mehreren Temperaturen je eine besondere Zeichnung erstellt werden.

Im folgenden sollen an Hand einiger Chromatogramme und Diagramme die Unterschiede der 6 untersuchten stationären Phasen gezeigt werden:

a) Paraffine[1]

Abb. 2 zeigt Chromatogramme einer C_5- bis C_8-Kohlenwasserstoffmischung, die mit den Trennsäulen A, B, C, F und K erhalten worden sind. Es zeigt sich, daß die Säulen A, B, C und F für niedere Kohlenwasserstoffe fast gleich gut trennen. Lediglich die K-Säule ist für Paraffinkohlenwasserstoffe nicht geeignet. Man kann sich jedoch die große Wanderungsgeschwindigkeit der Paraffine zunutze machen, wenn z. B. chlorierte oder sauerstoffhaltige Lösungsmittel auf Spuren von Paraffinen untersucht werden sollen. Durch die kleine Rückhaltezeit sind die Kohlenwasserstoffbanden schmal und hoch, so daß noch sehr kleine Paraffinmengen neben substituierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden können.

b) Aromaten

Unpolare Säulenmaterialien ergeben Trennungen etwa nach dem Siedepunkt. Deshalb werden mit der C-Säule Cyclohexan und Benzol bei 100° C und 2 m Säulenlänge nicht getrennt. Mit den anderen Säulen

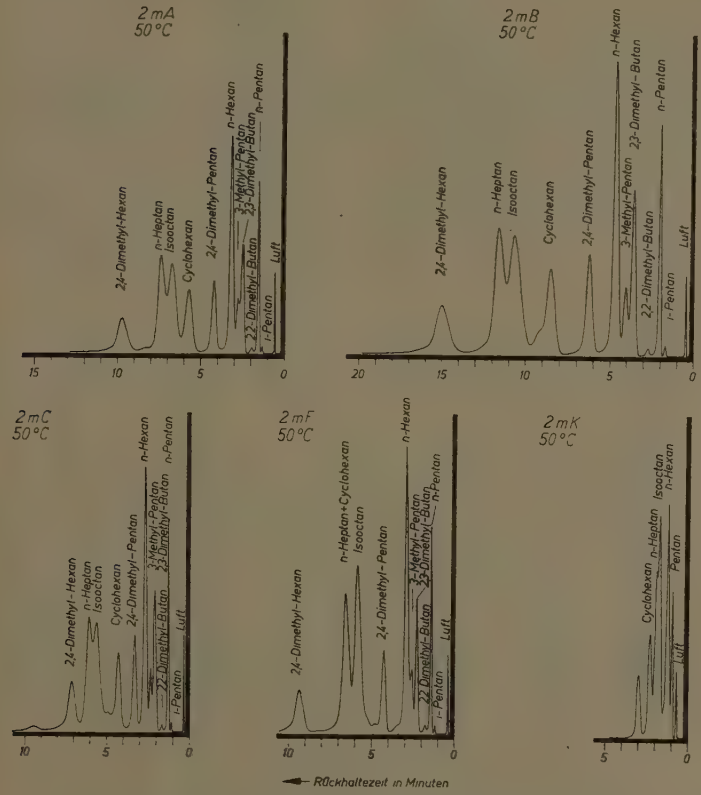


Abb. 2. Chromatogramme einer C_5- bis C_8-Kohlenwasserstoffmischung bei 50° C

gelingt diese Trennung jedoch vollständig, obwohl der Siedepunktsunterschied nur etwa 1°C beträgt. Benzol und Toluol werden mit allen Säulen gut getrennt, was beispielsweise für die Lackindustrie zum Nachweis von Benzol in Toluol besonders wichtig ist (vgl. Abb. 3, S. 140).

Es ist bis jetzt noch kein Säulenmaterial bekannt, das m- und p-Xylol mit nicht übermäßig langen Säulen trennen kann.

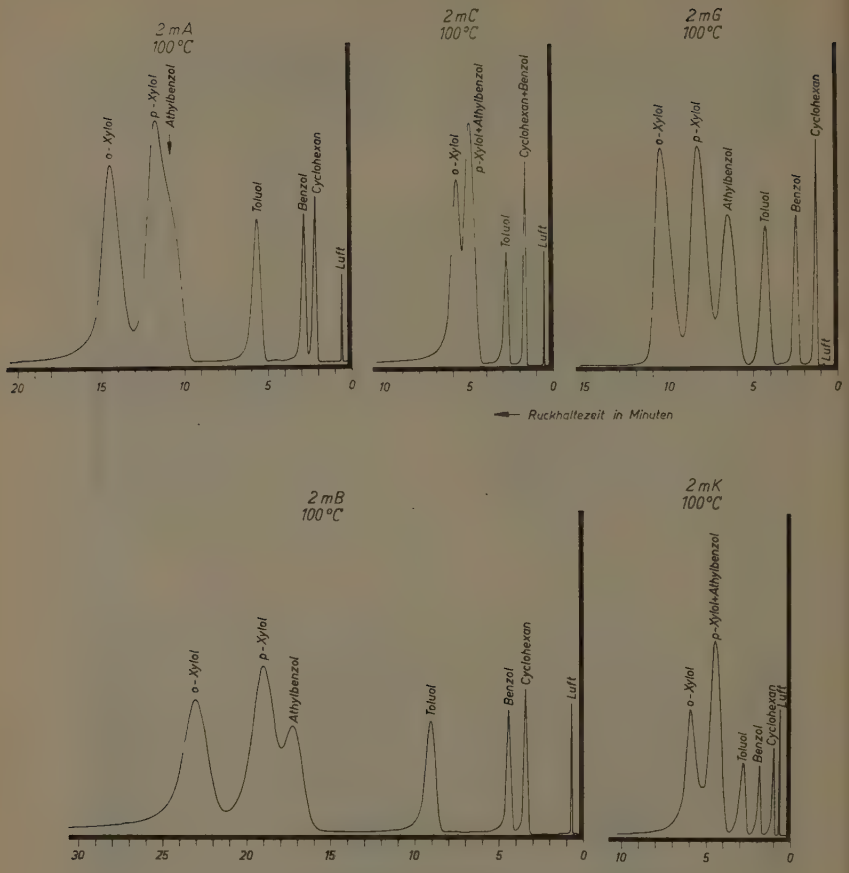


Abb. 3. Chromatogramme einer Aromatenmischung bei 100° C

c) Alkohole, Säuren

Alkohole, Wasser und vor allem die Fettsäuren haben oftmals die unangenehme Eigenschaft, daß ihre Banden sehr unsymmetrisch werden. Dies hat eine Verringerung des Trennvermögens zur Folge. Es hat sich ergeben, daß mit der K-Säule die Alkohol- und Wasserbanden noch am besten symmetrisch werden, so daß sich diese Säule für derartige Untersuchungen besonders gut eignet.

Für Untersuchungen von Fettsäuren schlagen MARTIN und JAMES[2] als stationäre Phase Siliconöl DC 550 vor, dem 10 Gewichtsprozente Stearinsäure zugegeben werden. Dadurch wird die Schwanzbildung der Banden (tailing) verringert. Für niedere Fettsäuren ist auch die B-Säule verhältnismäßig gut brauchbar.

d) Fettsäureester

Die Analyse der Fettsäuremethylester und Fettsäureäthylester ist eines der ältesten Anwendungsgebiete der Gaschromatographie[3]. Während die niederen Fettsäureester keine Schwierigkeiten bereiten, ist die

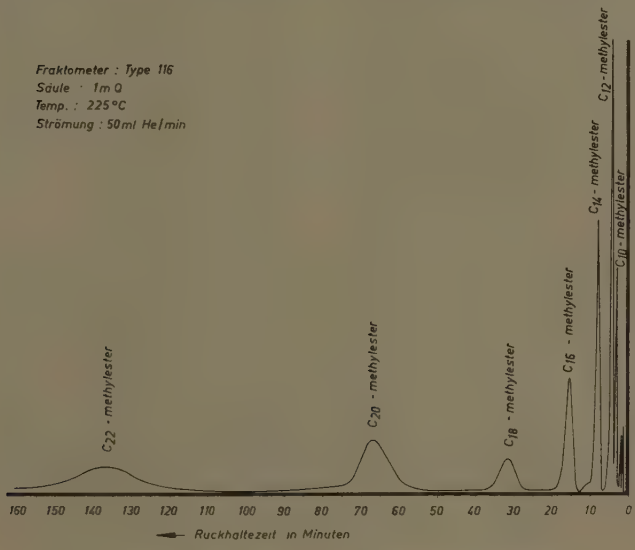

Fraktometer : Type 116
Säule : 1m Q
Temp. : 225°C
Strömung : 50ml He/min
C22 - methylester
C20 - methylester
C18 - methylester
C16 - methylester
C14 - methylester
C12 - methylester
C10 - methylester
160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
Ruckhaltezeit in Minuten

Abb. 4. Chromatogramm einer C_{10} bis C_{22}-Fettsäuremethylester-Mischung

Analyse der besonders interessanten C_{14}—C_{20}-Fettsäuremethylester wegen der verhältnismäßig hohen Siedepunkte nicht einfach. Durch die Ausstattung des Fraktometers Typ 116 mit einem Thermostaten ist die Möglichkeit gegeben, die Temperatur des Einspritzblocks weitgehend unabhängig von der Säulentemperatur zu erhöhen. Dadurch können, wie in Abb. 4 zu sehen ist, Fettsäureester bis zum C_{22}-n-Fettsäuremethylester (Kp etwa 397° C) fraktometriert werden. Als stationäre Phase wird dabei eine 1-m-Q-Säule (Apiezonhochvakuumfett) bei einer Säulentemperatur von 225° C benutzt.

III. Relative Rückhaltevolumina von 120 organischen Verbindungen

Säulen A bis K (vgl. S. 137)

Säulenlänge: 2 m, Trägergas-Strömung: 100 ml Helium/min, Werte bezogen auf n-Pentan = 1

Nr.	Substanz	Kp° C	A			B			C			F	G	K		
			50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	50°	100°	150° C
1	i-Butan	−10,2	0,29	—	—	0,26	—	—	0,30	—	—	0,31	—	—	—	—
2	n-Butan	+ 0,6	0,40	0,47	0,53	0,38	0,48	0,57	0,42	0,47	0,53	0,42	—	-	—	—
3	i-Pentan	31,0	0,79	0,83	1,0	0,77	0,84	1,0	0,78	0,84	1,0	0,77	1,0	1,0	1,0	1,0
4	Ameisensäuremethylester	31,5	0,85	0,91	0,88	0,72	0,82	0,80	0,50	0,53	0,61	0,83	6,89	15,2	6,95	6,0
5	Furan	32,0	1,62	1,47	1,15	1,53	1,42	1,29	0,90	1,07	1,28	1,66	4,55	15,9	8,82	6,0
6	Diäthyläther	34,6	1,24	1,18	0,94	1,15	1,08	1,05	1,00	1,03	1,07	1,25	2,22	3,93	3,22	2,67
7	n-Pentan	36,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
8	Methylenchlorid	41,6	3,17	2,69	2,38	2,97	2,33	1,94	1,20	1,37	1,32	3,13	6,34	37,1	19,5	15,0
9	Schwefelkohlenstoff	46,2	2,43	2,38	2,18	2,12	1,98	1,91	1,40	1,50	1,36	2,51	5,44	8,85	5,76	5,00
10	n-Propylchlorid	46,4	2,59	2,39	2,06	2,29	1,98	1,83	1,50	1,60	1,64	2,58	4,44	10,6	6,95	6,00
11	n-Propylamin	48,7	1,95	1,84	1,62	—	—	—	1,26	1,49	1,57	—	9,44	47,5	20,3	—
12	Propionaldehyd	48,8	2,00	1,70	1,68	1,56	1,36	1,29	0,80	0,80	0,82	1,95	12,1	20,4	10,5	7,67
13	Acrolein	52,5	2,17	1,96	1,85	1,68	1,49	1,40	0,78	0,74	0,71	2,11	15,0	31,3	13,9	12,7
14	Ameisensäureäthylester	54,1	2,16	1,91	1,80	1,91	1,64	1,40	1,30	1,23	1,03	2,10	11,3	23,6	11,7	10,7
15	Aceton	56,5	2,14	1,92	1,59	1,63	1,34	1,14	0,82	0,96	0,97	2,10	17,0	24,2	13,7	11,7
16	Essigsäuremethylester	57,1	2,38	2,12	1,88	1,96	1,54	1,46	1,21	1,26	1,11	2,33	13,0	23,6	14,1	10,0
17	1,1-Dichloräthan	57,3	4,56	3,74	3,09	4,02	2,97	2,69	1,86	1,57	1,46	4,45	8,22	29,4	18,1	13,0
18	Chloroform	61,2	10,6	7,57	5,35	8,44	5,01	4,06	2,65	2,54	2,25	8,10	24,2	82,0	35,6	21,7
19	Isobutyraldehyd	61,5	4,08	2,82	2,41	—	2,26	2,14	1,58	1,48	1,43	3,31	14,7	23,4	12,2	9,67
20	Methanol	64,7	1,19	0,94	0,68	1,26	0,71	0,74	0,35	0,34	0,36	1,21	8,8	62,2	23,4	15,0
21	n-Hexan	69,0	2,70	2,29	2,05	2,68	2,27	2,03	2,64	2,29	2,11	2,70	2,00	2,92	2,54	2,00
22	n-Propylbromid	70,8	6,09	4,95	4,03	5,25	3,90	3,63	2,83	2,77	2,50	5,95	11,5	25,8	15,4	9,33
23	Butyraldehyd	75,7	4,53	4,06	2,94	4,10	3,12	—	2,16	1,97	1,64	5,15	18,8	35,6	19,3	14,3
24	Tetrachlorkohlenstoff	76,7	8,23	5,46	4,56	6,73	4,79	4,17	4,40	3,81	3,71	6,93	23,1	30,8	15,8	12,0
25	Essigsäureäthylester	77,1	5,33	3,70	2,97	4,15	2,93	2,34	2,80	2,36	2,10	4,91	20,3	38,4	19,3	13,7

Säulenlänge: 2 m, Trägergas-Strömung: 100 ml Helium/min, Werte bezogen auf n-Pentan = 1

Nr.	Substanz	Kp° C	A			B			C			F	G	K		
			50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	50°	100°	150° C
26	n-Butylamin	77,8	–	4,64	4,18	—	—	—	—	–	2,82	—	—	—	—	–
27	Äthanol	78,3	2,22	1,68	1,30	2,47	1,49	1,28	0,72	0,69	0,57	2,32	11,3	87,4	31,5	16,3
28	Acrylnitril	79,0	4,23	3,34	2,68	3,44	2,49	2,00	1,04	1,13	1,14	4,28	22,5	77,2	37,3	23,7
29	Methyläthylketon	79,6	5,89	4,44	3,47	4,36	3,21	2,37	2,20	2,07	1,82	5,57	29,7	47,0	22,7	17,3
30	Propionsäuremethylester	79,7	6,27	4,32	3,53	4,94	3,13	2,71	3,04	2,40	2,11	5,79	22,9	44,9	22,6	15,7
31	Benzol	80,1	9,12	6,56	5,03	7,42	5,45	4,80	4,48	3,66	3,07	8,62	20,4	51,7	26,1	18,7
32	Acrylsäuremethylester	80,5	6,24	4,38	3,09	5,00	3,42	3,06	2,76	2,31	2,18	5,82	17,3	56,3	26,4	17,0
33	Cyclohexan	81,4	5,42	4,58	3,95	5,27	4,02	4,00	4,64	3,74	3,07	7,20	4,9	9,30	6,60	5,67
34	Acetonitril	81,6	2,88	2,73	2,03	2,51	1,95	1,80	0,89	0,93	1,04	3,30	28,6	102	42,7	27,0
35	i-Propanol	82,0	2,96	2,16	1,35	3,46	2,13	1,92	0,97	1,03	1,00	2,61	10,8	80,1	28,8	15,3
36	tert. Butanol	82,6	4,31	2,70	2,24	4,21	2,63	2,20	1,41	1,28	1,25	4,20	9,56	65,4	23,8	12,3
37	Cyclohexen	83,3	7,30	5,50	4,42	6,77	5,07	4,23	5,06	4,48	3,36	5,54	9,22	17,1	11,7	9,00
38	1,2-Dichloräthan	83,5	10,7	7,42	5,32	9,48	6,16	4,78	3,22	2,72	2,61	8,68	25,4	116	52,5	33,3
39	Thiophen	84,0	10,3	7,53	5,95	–	6,50	5,31	4,30	3,55	3,11	10,7	41,5	86,4	41,4	28,7
40	Trichloräthylen	87,2	13,1	8,70	6,29	12,0	7,28	5,68	5,67	4,74	4,26	12,9	19,7	72,0	31,9	21,0
41	Essigsäure-i-propylester	89,0	7,44	4,95	3,53	6,24	4,07	3,57	4,18	3,04	2,64	7,31	22,9	42,5	20,9	13,3
42	Di-n-propyläther	91,0	7,33	3,9	3,76	—	3,71	3,60	5,57	4,33	3,46	7,11	8,12	14,9	8,99	7,66
43	Isobuttersäuremethylester	92,3	8,90	6,16	4,38	—	4,84	3,77	5,11	3,73	2,89	8,78	10,7	53,3	26,3	14,4
44	n-Propanol	97,2	6,79	3,91	2,88	5,38	3,75	2,52	1,99	1,51	1,36	6,20	20,8	180	59,3	29,0
45	n-Heptan	98,4	7,15	5,04	4,03	7,22	4,93	3,98	6,73	4,97	3,90	7,30	4,00	7,76	5,09	4,00
46	Propionsäureäthylester	99,1	11,8	7,43	5,30	9,90	5,94	4,26	6,46	4,60	3,33	11,6	33,8	69,2	31,7	20,3
47	Isooctan	99,3	6,34	4,98	4,09	6,40	4,61	3,80	5,98	4,60	3,86	6,28	3,90	5,9	4,4	3,0
48	sek.-Butanol	99,5	8,30	5,20	3,56	9,15	5,02	3,60	2,44	2,23	2,07	8,72	21,3	138	51,9	22,0
49	Acrylsäureäthylester	99,8	11,9	7,60	5,18	10,2	6,14	4,83	5,25	4,20	3,36	12,1	37,8	86,2	37,6	21,4
50	Wasser	100,0	1,55	1,45	1,25	—	2,24	1,95	0,72	0,75	0,89	3,23	27,1	252	72,4	40,7

Säulenlänge: 2 m, Trägergas-Strömung: 100 ml Helium/min, Werte bezogen auf n-Pentan = 1

Nr.	Substanz	Kp° C	A			B			C			F	G	K		
			50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	50°	100°	150° C
51	Methacrylsäuremethylester	100,0	13,2	8,44	5,97	—	6,72	5,02	6,09	4,70	3,46	13,6	39,6	93,5	41,8	23,0
52	Methylcyclohexan	100,3	10,0	7,44	5,82	—	6,58	5,57	7,98	6,21	4,65	10,0	7,44	14,2	9,32	7,67
53	Ameisensäure	100,7	—	5,72	3,70	—	8,68	—	—	—	—	—	—	—	688	252
54	Dioxan-(1,4)	100,8	14,4	9,35	6,80	—	7,61	6,12	5,49	4,70	3,42	14,0	104,0	157	71,3	38,0
55	Essigsäure-n-propylester	101,6	12,8	7,81	5,30	—	6,39	4,94	6,45	4,63	3,50	12,5	34,1	71,8	34,9	20,2
56	2-Methylbutanol-(2)	102,0	11,4	6,82	4,71	—	6,38	4,60	3,41	3,06	2,57	11,9	22,2	—	56,0	22,7
57	n-Buttersäuremethylester	102,3	13,5	8,63	6,00	11,7	6,87	5,43	6,92	5,20	3,75	14,4	39,0	84,7	39,4	22,0
58	Diisobutylen	102,6	8,49	6,36	5,12	—	5,83	4,92	7,02	5,66	4,36	8,68	7,33	11,2	7,8	7,0
59	Diäthylketon	102,7	—	9,01	6,09	10,5	6,68	5,26	5,44	4,29	3,32	13,6	49,0	85,2	37,9	24,7
60	Crotonaldehyd	104,0	—	8,43	5,64	—	6,00	4,60	3,39	3,22	2,82	12,8	—	—	58,4	35,7
61	Toluol	110,0	—	14,5	9,61	—	12,6	9,10	10,8	7,75	5,58	24,1	48,9	115	49,0	31,3
62	Isobuttersäureäthylester	110,1	—	10,0	6,74	—	8,11	7,03	9,25	6,89	4,75	16,7	35,4	71,8	32,7	18,7
63	Pyridin	115,5	—	15,7	10,7	—	13,7	9,89	7,52	6,15	5,10	25,5	—	—	154	72,0
64	Essigsäure-i-butylester	116,5	—	13,2	7,85	—	9,78	7,05	10,82	7,09	5,06	22,5	47,6	105	48,6	24,4
65	n-Butanol	117,0	20,0	9,11	5,74	—	8,72	5,52	4,46	3,57	2,86	18,7	42,8	—	111	41,0
66	Methacrylsäureäthylester	117,0	—	13,7	8,62	—	10,7	7,80	11,8	7,92	5,42	25,4	55,5	—	—	27,7
67	Crotylalkohol	118,0	—	11,2	6,71	—	9,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
68	Essigsäure	118,1	—	9,36	5,59	—	10,95	—	—	2,87	1,89	—	—	—	—	—
69	n-Buttersäureäthylester	120,0	—	14,5	9,24	—	12,2	8,18	13,2	8,60	5,90	26,3	53,0	—	48,5	30,3
70	Perchloräthylen	120,8	—	16,0	11,5	—	15,5	10,6	16,2	10,7	7,35	—	21,2	109	44,9	27,0
71	Paraldehyd	124,4	—	13,2	8,23	—	26,8	16,7	18,7	12,8	8,55	—	15,8	—	61,7	31,1
72	n-Octan	125,8	19,2	11,6	8,09	19,3	11,0	7,8	17,1	11,5	8,10	19,2	7,78	21,5	11,4	8,00
73	Essigsäure-n-butylester	126,5	—	16,8	10,0	—	13,5	9,14	14,8	8,89	6,35	←	81,2	—	63,9	33,0
74	2-Methylbutanol-(4)	130,5	—	16,6	9,35	—	17,6	8,83	8,84	5,96	4,28	—	62,9	—	167	60,4
75	Chlorbenzol	132,0	—	31,2	18,6	—	26,8	16,7	18,7	12,8	8,6	—	107,0	—	133	68,3

Säulenlänge: 2 m, Trägergas-Strömung: 100 ml Helium/min, Werte bezogen auf n-Pentan = 1

Nr.	Substanz	Kp° C	A			B			C			F	G	K		
			50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	150°	50°	100°	50°	100°	150° C
76	Äthylenglykolmonoäthyläther	135,1	—	14,5	8,56	—	11,0	7,54	7,49	5,33	3,99	—	149,0	—	—	78,0
77	Äthylbenzol	136,2	—	29,9	17,1	—	25,1	15,9	—	14,6	9,40	—	79,4	—	83,6	45,7
78	p-Xylol	138,0	—	31,9	18,8	—	26,4	17,5	26,0	15,6	9,96	—	105,0	—	88,2	47,3
79	prim. n-Amylalkohol	138,0	—	20,5	11,3	—	19,4	11,1	10,8	7,15	5,08	—	85,8	—	200,0	76,0
80	m-Xylol	139,0	—	31,4	18,6	—	26,5	17,5	—	14,3	9,71	—	109,0	—	91,0	48,0
81	Acetylaceton	139,0	—	22,9	14,2	—	17,5	11,7	11,9	8,10	6,11	—	24,4	—	159,0	—
82	Essigsäureanhydrid	139,4	—	17,1	6,75	—	—	6,50	—	4,79	—	—	76,1	—	—	184,0
83	Propionsäure	140,0	—	26,0	—	—	25,1	12,2	—	—	—	—	—	—	—	287,0
84	Chlorcyclohexan	142,5	—	35,0	21,6	—	—	18,7	—	16,5	11,4	—	—	—	91,8	56,3
85	o-Xylol	144,0	—	37,9	21,6	—	31,5	20,1	—	19,2	11,3	—	126,5	—	118,7	60,4
86	Styrol	146,0	—	41,7	24,4	—	36,9	21,5	—	19,3	10,8	—	163,0	—	167,0	79,6
87	Valeriansäureäthylester	146,0	—	26,9	16,8	—	24,0	15,0	—	15,3	10,0	—	—	—	86,0	47,3
88	1,1,2,2-Tetrachloräthan	146,2	—	69,4	33,6	—	—	32,5	—	18,3	11,7	—	210,0	—	—	191,0
89	Dimethylformamid	152,4	—	—	16,2	—	—	—	12,1	7,53	3,86	—	—	—	—	195,0
90	Isobuttersäure	154,4	—	—	17,4	—	—	17,7	—	13,5	6,54	—	—	—	—	—

Nr.	Substanz	Kp° C	A		B		C		K	
			100°	150°	100°	150°	100°	150°	100°	150°
91	Cyclohexanon	155,0	54,5	27,6	47,8	24,0	16,3	11,6	—	158
92	Brombenzol	155,6	—	33,6	—	29,3	21,8	14,3	—	124
93	Camphen	156,0	—	24,6	—	23,1	26,4	16,5	52,6	37
94	prim. n-Hexanol	157,2	—	21,1	—	—	14,6	10,5	—	118
95	Cyclohexanol	160,5	51,3	29,2	35,2	21,0	17,1	12,4	—	131
96	Furfurol	161,6	—	22,3	—	18,6	13,3	9,04	—	214
97	n-Buttersäure	162,5	—	—	—	—	—	7,36	—	—
98	Capronsäureäthylester	166,0	—	30,7	—	28,2	—	17,7	—	70,3
99	prim. n-Heptylalkohol	176,3	—	41,5	—	34,7	—	17,5	—	189
100	Dipenten	177,6	—	32,4	—	—	—	21,4	—	51
101	Benzaldehyd	178,0	—	—	—	—	—	14,8	—	282
102	Diäthylformamid	178,0	—	36,1	—	—	—	20,6	—	290
103	o-Dichlorbenzol	179,0	—	64,8	—	—	—	23,9	—	235
104	Anilin	184,0	—	64,5	—	—	—	18,2	—	672
105	prim. n-Valeriansäure	187,0	—	—	—	—	—	15,9	—	—
106	Önanthsäureäthylester	187,0	—	—	—	—	—	29,5	—	108
107	1,2-Propylenglykol	189,0	—	—	—	—	—	9,6	—	1533
108	o-Kresol	191,0	—	139,0	—	—	—	16,1	—	1450
109	n-Caprylsäuremethylester	192,9	—	65,4	—	—	—	35,1	—	139
110	Acetonylaceton	194,0	—	—	—	—	—	14,8	—	286
111	prim. n-Octylalkohol	194,5	—	—	—	—	—	32,9	—	310
112	Äthylenglykol	197,4	—	—	—	—	—	25,6	—	682
113	Benzoesäuremethylester	199,5	—	—	—	—	—	—	—	397
114	m-Kresol	202,0	—	—	—	—	—	—	—	2110
115	p-Kresol	202,0	—	—	—	—	—	26,7	—	2030
116	Caprylsäureäthylester	208,0	—	—	—	—	—	—	—	174
117	Formamid	210,7	—	—	—	—	—	—	—	1650
118	Nitrobenzol	210,9	—	—	—	—	—	—	—	722
119	2,4-Dimethylphenol	211,5	—	—	—	—	—	—	—	2440
120	1,3-Propylenglykol	214,0	—	—	—	—	—	—	—	1530

Literatur

[1] Desty, D. H., u. B. H. F. Whyman: Analyt. Chemistry **29**, 320 (1957); vgl. diese Z. **159**, 67 (1957/58). — [2] Hausdorff, H. H.: Vapor Fractometry, Perkin-Elmer Werksveröffentlichung. — [3] James, A.T., u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954). — [4] Keulemans, A. I. M.: Gas Chromatography, Reinhold Publishing Corporation, New York 1957. — [5] Phillips, C.: Gas Chromatography, Butterworths Scientific Publications, London 1956. — [6] Röck, H.: Ausgewählte moderne Trennverfahren, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957. — [7] Valvo-Werksschrift: VDR- und NTC-Widerstände, Hamburg.

Dr. G. Raupp, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH., Überlingen/See

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Zur quantitativen Auswertung von Fraktogrammen der Verteilungschromatographie

Wärmeleitfähigkeitsmethode

Von
G. Schomburg

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1958)

Ein mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode, aber auch jeder anderen Differentialmethode gewonnenes Verteilungschromatogramm besteht aus einer Folge von „Peaks", deren Abstände vom Anfangspunkt für die zugehörige Substanz charakteristisch sind, solange die Variabeln des gaschromatographischen Systems konstant bleiben. Die Fläche eines solchen Peaks, dessen Gestalt etwa durch eine Gauß-Kurve angenähert werden kann, ist mathematisch bestimmt durch das Integral über Detektorausschlag nach der Zeit und sollte in irgendeinem quantitativen Zusammenhang zur Konzentration der zugehörigen Substanz in der Trägergasphase stehen, während für die Peakhöhe eine einfache Beziehung zur Konzentration theoretisch ohne weiteres nicht zu erwarten ist.

Die erste Aufgabe für die quantitative Auswertung eines Fraktogramms ohne Hinzuziehung besonderer Eichungen ist also die Bestimmung der Flächen der einzelnen Peaks. Hierfür gibt es folgende Möglichkeiten:

a) Planimetrierung,
b) Wägung der ausgeschnittenen Peaks,
c) Benutzung der Näherung Peakhöhe und Halbwertsbreite nach E. Cremer u. R. Müller[3],
d) Elektrische Integration.

Nach den Angaben der Literatur[4] ist die Flächenbestimmung nach dem Verfahren a), b) und c) etwa gleichermaßen genau, was sich mit eigenen Erfahrungen deckt. Wegen ihrer Einfachheit werden die Verfahren b) und c) wohl am häufigsten benutzt. Solange die Peaks nicht sehr asymmetrisch sind oder den „Tailing"-Effekt zeigen, erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren. Auf dem Gebiete der elektrischen Integration haben wir selbst noch keine Erfahrungen gesammelt.

Eine weit schwierigere Aufgabe ist die Klärung der Beziehungen zwischen Peakfläche und Konzentration. Nur unter stark vereinfachenden Voraussetzungen kann man annehmen, daß das Verhältnis Fläche eines Peaks zur Gesamtfläche aller Peaks ein direktes Maß für die prozentuale Zusammensetzung einer Mischung darstellt. H. H. Hausdorff[7] vertritt

in diesem Sinne die Ansicht, daß die prozentualen Flächenanteile der einzelnen Peaks an der Gesamtfläche aller Peaks (die abkürzungsweise Flächenprozente genannt seien) proportional zur molaren Konzentration sein sollen, wenn folgende Voraussetzungen zu recht gemacht werden können:

1. Bei Verwendung von Helium oder Wasserstoff als Trägergas sind die Differenzen in den Wärmeleitfähigkeiten zu denen der meisten anderen Verbindungen sehr groß. Außerdem unterscheiden sich diese Differenzen für viele Substanzen nur wenig, so daß unter diesen Bedingungen der Detektorausschlag in gewissen Grenzen unabhängig von der Art der zu bestimmenden Substanz wird und nur abhängig von der Zahl der Teilchen ist.

2. Der Detektorausschlag ist linear proportional zur Konzentration.

Insbesondere D. M. Rosie u. R. L. Grob[9], aber auch andere haben darauf hingewiesen, daß man nach diesem Verfahren Fehler bis zu 40% relativ machen kann, was wir selbst in zahlreichen Messungen bestätigen konnten (siehe z.B. Tab. 1, aber auch Tab. 3, S. 150).

Tabelle 1

	Mol-% gegeben	Flächen-%	Δ rel. in %
Aceton	35,0	24,1	− 45,2
Cyclohexan	16,1	17,7	+ 9,1
CCl_4	13,9	16,0	+ 13,1
Benzol	22,3	22,2	− 0,5
3-Me-Heptan	12,7	20,0	+ 36,5

Säule: 2 m Phthalsäure-diisononylester auf Sterchamol. Flächen-% = Prozentualer Anteil eines Peaks an der Gesamtfläche.

Rein empirisch kann man feststellen, daß bei vielen Stoffmischungen, insbesondere aber solchen von Kohlenwasserstoffen, die Proportionalität der Flächenprozente zu den Gewichtsprozenten eine bessere Übereinstimmung liefert, worauf u. a. M. Dimbat, P. E. Porter u. F. H. Stross[4], D. M. Rosie u. R. L. Grob[9], F. T. Eggertsen, H. S. Knight u. S. Groennings[5], E. M. Fredericks u. F. R. Brooks[6], sowie W. C. Percival[8] hingewiesen haben und was wir selbst sehr bald bei unseren Analysen gemerkt haben (siehe Tab. 2). Aus den Arbeiten dieser Autoren, sowie aus den gezeigten Analysen, die als Prototyp für eine größere Anzahl ähnlicher zu werten sind, ist folgendes zu entnehmen.

Die Proportionalität zwischen Gewichtsprozenten und prozentualen Flächenanteilen kann nur als brauchbare Näherung für die quantitative Analyse angesehen werden. Die genannten Autoren geben eine Genauigkeit von etwa 6% relativ für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen

an. Unsere eigenen Analysenbeispiele zeigen, daß in bestimmten Fällen (kleine C-Zahlbereiche, Vertreter gleicher Stoffklassen, z.B. Aromaten) bessere Werte herauskommen können. Je heterogener solche Stoffmischungen sind, um so schlechtere Werte sind zu erwarten (siehe Tab. 3).

Tabelle 2

	gegeben		Flächen-%	Δ rel. in %*
	Gew.-%	Mol-%		
Penten-1	42,1	49,4	41,7	− 1,0
2-Me-Penten-1	22,0	21,4	21,8	− 0,9
n-Heptan	35,8	28,8	36,4	+ 1,6
Cyclopentan	33,0	39,6	33,3	+ 0,9
2-Me-Penten-1	25,6	25,6	24,8	− 3,2
n-Heptan	41,4	34,7	42,0	+ 1,4
Säule: 2 m F Perkin-Elmer				
Benzol	26,6	31,7	25,7	− 3,5
Toluol	26,2	26,8	26,7	+ 1,9
Äthylbenzol	15,7	13,8	15,8	+ 0,6
m-Xylol	15,7	13,7	15,7	± 0
o-Xylol	15,9	14,0	15,7	− 1,3
Säule: 2 m G P. E.				
Cyclopentan	31,3	36,9	33,2	+ 5,7
Aceton	24,7	24,2	24,1	− 2,0
Benzol	44,3	38,9	42,7	− 3,7
Säule: 2 m F P. E.				

* Die angegebenen relativen Fehler beziehen sich auf den Vergleich zwischen den Spalten Gew.-% und Flächen-%.

Der Versuch von L. C. Browning u. J. O. Watts[1], die Peakflächen mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeiten auf Gewichtsprozente zu korrigieren, ist nicht zu verallgemeinern. Eines der von Browning u. Watts genannten Beispiele, Mischungen von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, haben wir selbst durchgemessen, aber unter unseren Bedingungen nach dieser Methode keine brauchbaren Ergebnisse erhalten, was unseres Erachtens theoretisch auch nicht zu erwarten ist, da zur Korrektur eigentlich die Differenzen in den Wärmeleitfähigkeiten von Trägergas und Substanz verwandt werden sollten.

Zur Analyse komplizierterer Stoffmischungen bleibt also nur die Möglichkeit, Eichmessungen durchzuführen, möglichst sogar unter Berücksichtigung der Mischungsabhängigkeit solcher Meßwerte.

Tabelle 3

	gegeben		Flächen-%	Δ rel. in %*
	Gew.-%	Mol-%		
CS_2	38,5	55,8	48,5	+ 20,6
CCl_4	61,6	44,2	51,5	− 19,6
Cyclopentan + Aceton	9,5	8,0	9,2	− 3,3
	45,9	41,4	46,1	+ 0,4
	90,2	88,4	89,8	− 0,4
Aceton	13,8	24,6	20,1	+ 31,3
CS_2	16,7	22,8	20,2	+ 17,3
Äthylacetat	12,0	14,1	14,8	+ 18,9
CCl_4	57,5	38,6	45,0	− 27,8
Methanol	7,1	18,5	6,8	− 4,4
Äthylacetat	65,6	62,2	65,3	− 0,5
CCl_4	12,1	6,6	7,8	− 55,0
Toluol	5,4	4,9	6,1	+ 13,0
m-Xylol	9,9	7,8	12,7	+ 22,0
Methanol	22,9	37,3	25,7	+ 11,0
Äthanol	29,2	32,8	32,9	+ 11,2
Äthylacetat	25,6	15,1	22,4	− 14,3
n-Butanol	17,1	12,0	14,7	− 16,3
Toluol	4,9	2,8	4,3	− 14,0

Säule: 2 mA P. E.

* Die Fehlerangaben beziehen sich auf den Vergleich der Gew.-% (gegeben) mit den Flächen-%.

Man kann die in der Gaschromatographie üblichen Eichverfahren nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen, hier seien unterschieden die Verfahren, die

a) die Einschleusung eines bekannten Volumens der zu analysierenden Probe zur Voraussetzung haben und diejenigen, die

b) mit Hilfe eines „internal standards" arbeiten.

Bei beiden Verfahren kann man sowohl auf Peakhöhe als auch auf Peakfläche eichen. Das Verfahren a) erfordert bestimmte technische Vorrichtungen, die für Gase und Flüssigkeiten verschieden sind. Für Gase benutzt man am besten ein Einlaßteil mit einem Quecksilbermanometer, das jeden nicht zu kleinen Druck in der evakuierbaren Einlaßzelle mit hinreichender Genauigkeit einzustellen gestattet. Bei uns hat sich eine Vorrichtung der in Abb. 1 gezeigten Bauart gut bewährt. Man nimmt Eichkurven auf: Partialdruck der zu eichenden Mischungskomponente in der Einlaßzelle gegen Peakhöhe oder Peakfläche. Diese Eichkurven sind bei Drucken bis zu 150 Torr und bei etwa 5 ml Einlaßvolumen Geraden; allenfalls bei Luft oder Äthylen treten kleine Krümmungen auf, die aber

nicht so stark sind, daß sie das Rechnen mit Faktoren unmöglich machen (siehe Abb. 2). Die erwähnten Krümmungen stehen vielleicht im Zusammenhang mit der Einstellzeit des Schreibers, die im allgemeinen 1 sec für Vollausschlag beträgt. Diese Zeit reicht für Luft und Äthylen, die sehr schnell aus den Säulen herauskommen, wahrscheinlich nicht aus. Zur Durchführung einer Analyse ist es nach Aufnahme dieser Eichkurven nur erforderlich, die Probe unter Verwendung desselben Einlaßzellvolumens zur Analyse zu bringen, die Höhen oder Flächen der einzelnen Peaks zu bestimmen und mit den aus den Eichkurven ermittelten Faktoren zu multiplizieren, um die Partialdrucke der einzelnen Komponenten zu erhalten. Bei Verwendung des gleichen Einlaßvolumens sollte die Summe dieser Partialdrucke gleich dem abgelesenen Druck der Probe im Einlaßteil sein. Auf diese Weise ist eine Kontrolle möglich, ob alle Bestandteile der Probe

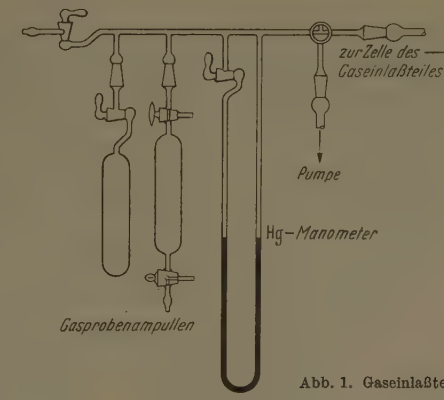


Abb. 1. Gaseinlaßteil

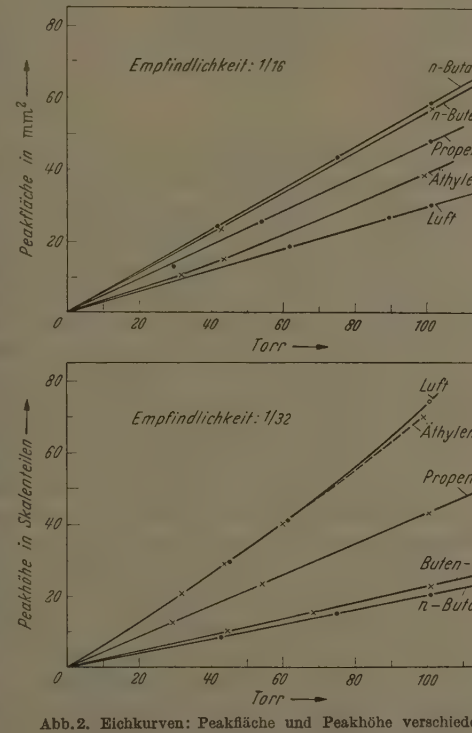


Abb. 2. Eichkurven: Peakfläche und Peakhöhe verschiedener Gase gegen Druck in Torr im Gaseinlaßteil. Säule: 25 Gew.-% Tetraisobuten auf Sterchamol 0,3—0,4 mm; Länge: 6 m; Strömungsgeschwindigkeit: 57 ml He/min bei 1,1 atü Anfangsdruck; Detektorsp.: 3,90 V, t : 22,5° C

erfaßt worden sind. Diese Arbeitsweise hat allerdings eine genauer reproduzierbare Einstellung der Geräteparameter, insbesondere der Brückenspannung, zur Voraussetzung; sonst ist häufiges Nacheichen erforderlich. Unterläßt man dies, so unterscheidet sich die Partialdrucksumme der einzelnen Komponenten vom Einlaßdruck der Probe. Durch Normierung auf 100 erhält man trotzdem gute Werte. Eine Kontrolle darüber, ob alle Bestandteile erfaßt sind, ist dann nicht möglich, weil nur eine Relativmessung vorliegt.

Tabelle 4

	gegeben	M. S.	Peakhöhen-Eichung	Flächen-Eichung	
Luft	21,7	21,0	22,4	21,1	Vol-%
Äthylen	20,6	20,6	21,3	21,2	„
Propen	15,9	15,0	15,1	15,0	„
Buten-1	20,8	21,5	20,6	21,1	„
n-Butan	21,1	21,9	20,5	21,7	„

Säule: 6 m Tetraisobutylen auf Sterchamol. $t = 22{,}5°$ C. M. S.: massenspektr. Werte.

Eine Antwort auf die Frage, ob es günstiger ist, gegen Peakhöhe oder gegen Peakfläche zu eichen, läßt sich vielleicht im Zusammenhang mit einer Arbeit von F. VAN DE CRAATS[2] geben. Nach Untersuchungen dieses Autors sind die Peakhöhen stark abhängig von der Zusammensetzung der Mischung, was für die Peakflächen nicht in dem gleichen Ausmaß gilt. Andererseits läßt sich insbesondere bei spitzen Peaks die Fläche nicht sehr genau bestimmen, wenn man die Cremer'sche Näherung benutzt, weil die Halbwertsbreite eine zu kleine Größe ist. Die Peakhöhen, die von der Gestalt des Peaks stark abhängen, sind wiederum empfindlicher gegen Änderungen von Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeit. Nach VAN DE CRAATS sind Peakhöhen-Eichungen besonders günstig für Konzentrationen unter 10%. Werden die Peakhöhen-Eichungen in Gegenwart der anderen Mischungspartner vorgenommen, so liefern sie genauere Werte als die Peakflächen-Eichungen. Beide Verfahren ermöglichen die Bestimmung von Einzelkomponenten, wenn die Eichungen der betreffenden Substanz gleich anschließend an die eigentliche Messung vorgenommen werden. In allen anderen Fällen sind die erhaltenen Eichfaktoren nur relativ untereinander richtig, sie ermöglichen keine Absolutmessung. Wir selbst arbeiten häufig nach der Methode der Peakhöheneichung und haben so große Abweichungen nicht festgestellt, möglicherweise hängt die Beobachtung von VAN DE CRAATS damit zusammen, daß er mit Stickstoff als Trägergas gearbeitet hat. Wir haben eine ganz leidliche Übereinstimmung zwischen Peakhöhen- und Flächeneichungen gefunden, wie z. B. Tab. 4 zeigt. In Abb. 3 findet sich das Fraktogramm einer ähnlichen Gasmischung,

das unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, unter denen die in Tab. 4 gegebenen Werte bestimmt worden sind. Insbesondere zeigt die Abb. 3, wie stark die Halbwertsbreiten sich von Luft bis zum n-Butan vergrößern. Beide Verfahren sind unter den genannten Arbeitsbedingungen offenbar mit gleich großen Fehlerquellen belastet (Tab. 4).

Das vorstehend für Gase Gesagte gilt natürlich auch für die Analyse von Flüssigkeitsgemischen, nur ist die Einschleusung der für die gaschromatographische Analyse erforderlichen ziemlich kleinen Substanzmengen bei Flüssigkeiten schwieriger als bei Gasen, da vergleichsweise die Molvolumina der Flüssigkeiten wesentlich kleiner sind als diejenigen der Gase.

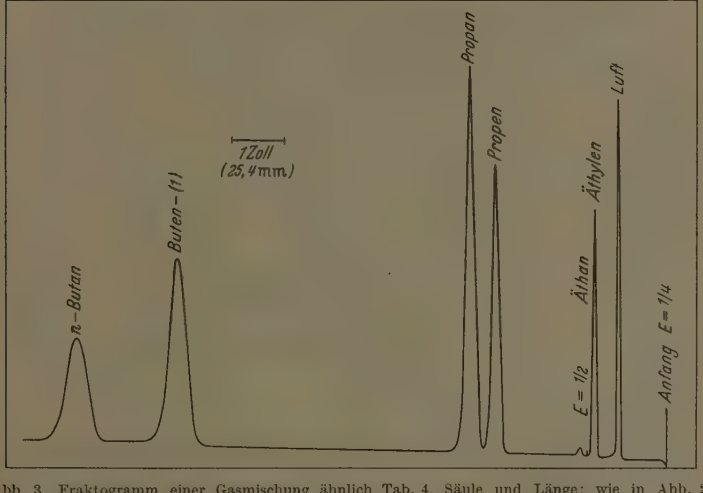


Abb. 3. Fraktogramm einer Gasmischung ähnlich Tab. 4. Säule und Länge: wie in Abb. 2; Empfindlichkeit: variabel; t 23°C; Strömungsgeschwindigkeit: 66 ml He/min bei 1,1 atü Anfangsdruck; Detektorsp.: 3,82 V; Papiervorschub: etwa 76 cm/Std

Man bedient sich z. B. der von H. M. Tenney u. R. J. Harris[10] beschriebenen Vorrichtung (Dippersystem) oder genau arbeitender Mikrospritzen, wie sie z. B. von der Firma Beckman geliefert werden, um definierte Volumina einzuführen.

Bei den unter b) fallenden Verfahren werden alle Peakhöhen oder -flächen auf diejenigen einer Standardsubstanz bezogen, die der zu analysierenden Mischung unter Umständen in bekannter Menge zugesetzt werden kann. In unabhängigen Eichmessungen bestimmt man auf ähnliche Weise die Verhältnisse

$$\frac{\text{Fläche}_{\text{Subst.}}/\text{Mol oder Gramm}}{\text{Fläche}_{\text{Stand.}}/\text{Mol oder Gramm}} \quad \text{(entsprechend für die Peakhöhe),}$$

die zur Korrektur der in der eigentlichen Analyse erhaltenen Flächenverhältnisse dienen. Das gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß auch ein linearer Zusammenhang zwischen Mengen- und Flächenverhältnissen besteht. Für höhere Genauigkeitsansprüche muß einmal die eben erwähnte Linearität überprüft werden und außerdem müssen die Eichungen in Gegenwart der anderen Mischungskomponenten vorgenommen werden. Wenn außerdem die Konzentration des Standards in der Analysenprobe bekannt ist, läßt sich mit Hilfe dieser Faktoren die Konzentration jeder einzelnen Komponente unabhängig bestimmen. In diesem Fall liegen Absolutmessungen vor. Werden die Eichfaktoren zwar über einen Standard

Tabelle 5

Peakflächen/Mol bezogen auf Peakfläche/Mol für Benzol = 100
Säule: 2 m Phthalsäure-diisononylester — 85 bis 125° C

	eig.	am.	eig./M.		eig.	am.	eig./M.
n-Hexan	115	123	1,34	Benzol	100	100	1,28
2-Me-Pentan	104	120	1,21	Toluol	115	116	1,25
Cyclohexan	108	114	1,25	p-Xylol	136	131	1,28
n-Heptan	140	143	1,40	m-Xylol	136	131	1,28
2-Me-Hexan	137	136	1,37	Methanol	36	—	1,13
3-Me-Hexan	136	133	1,36	Aceton	72	—	1,24
2,2-Di-Me-Pentan	134	133	1,34	CCl_4	116	—	0,75
Hepten-1	135	—	1,35	Essigsäure-			
n-Octan	156	160	1,37	methylester	92	—	1,24
3-Me-Heptan	162	—	1,42	CS_2	86	—	1,13
Octen-1	140	—	1,23	Äthylacetat	104	—	1,18
n-Nonan	169	177	1,32				
Nonen-1	151	—	1,18				
n-Decan	195	199	1,37				

Abhängigkeit der obigen Faktoren von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit bei 3-Me-Heptan:

100° C		79° C		
50	95	50	100	ml He/min
161	163	166	162	

bestimmt, dieser aber nicht der eigentlichen Analyse zugefügt, so macht man nur eine Relativmessung, für die keine Kontrolle der Analysenwertsumme auf 100% möglich ist. Der Standard dient dann nur dazu, alle in größeren Zeiträumen und somit möglicherweise bei verschiedenen Systemparametern durchgeführten Eichungen auf die gleichen Meßbedingungen zu normieren. Bei allen „Internal-standard"-Methoden ist die Kenntnis der eingeschleusten Substanzmenge nicht erforderlich, es ist aber gut, wenn sich die bei den Eichungen und bei der eigentlichen Messung verwandten Substanzmengen nicht zu stark unterscheiden.

Tabelle 6

A	Gew.-%	Mol-%	Flächen-%	„Flächen"faktoren Mol-% korr. *	Δ rel. in %
Aceton	18,0	27,5	19,1	27,1	− 1,6
Cyclohexan	16,0	16,9	18,1	16,9	± 0
CCl_4	24,7	14,3	16,0	14,1	− 1,4
Benzol	27,1	30,8	30,5	31,2	+ 1,2
3-Me-Heptan	14,2	10,6	16,2	10,7	+ 1,0

Die vorstehende Messung wurde als Vergleichsmessung für die folgende benutzt.

	Gew.-%	Mol-%	Fläch.-%	Mol-% korr.**	Δ rel. in %	„Peakhöhen"-Faktoren*** Mol-% korr.	Δ rel. i. %
Aceton	23,1	35,0	24,1	34,5	− 1,5	34,9	− 0,3
Cyclohexan	15,5	16,1	17,7	16,3	+ 1,2	16,3	+ 1,2
CCl_4	24,3	13,9	16,0	13,9	± 0	14,0	+ 0,7
Benzol	19,9	22,3	22,2	22,0	− 1,4	22,3	± 0
3-Me-Heptan	17,2	12,7	20,0	13,3	+ 4,5	12,3	− 3,3

B				Mol-% *
$CH_3 \cdot C(=O) - OCH_3$	27,8	32,0	24,5	29,0
Benzol	20,9	22,8	21,5	23,4
n-Octan	12,6	9,4	13,9	9,7
Toluol	38,7	35,8	40,0	37,9

Die vorstehende Messung wurde als Vergleichsmessung für die folgende benutzt.

					Mol-% korr.**	Δ rel. in %
$CH_3 \cdot C(=O) - OHC_3$	29,3	34,1	25,8	30,8	34,1	± 0
Benzol	12,6	13,9	13,1	14,4	14,0	+ 0,7
n-Octan	13,6	10,3	14,3	10,1	9,7	− 6,2
Toluol	44,5	41,7	44,5	44,7	42,2	+ 1,2

* korr. mit Faktoren aus Einzelmessungen.
** Flächenfaktoren
*** Peakhöhenfaktoren } aus Vergleichsmessung.

Die oben bereits zitierte Arbeit von D. M. Rosie u. R. L. Grob[9] hat die Bestimmung solcher Korrektionsfaktoren für die Peakfläche zum Inhalt. Die genannten Autoren benutzen Benzol als Standard und setzen für Benzol die Peakfläche/Mol gleich 100. Nach der oben beschriebenen Methode erhielten sie dann für andere Kohlenwasserstoffe Faktoren, die von

100 verschieden waren. In Tab. 5 (S. 154) finden sich diese Faktoren in der mit am. gezeichneten Rubrik. Wir haben eine Reihe dieser Faktoren, aber auch zusätzliche andere ebenfalls bestimmt, mit dem einzigen Unterschied, daß wir die Flächenbestimmung mit Hilfe der Cremerschen Näherung und nicht durch Ausschneiden der Peaks vorgenommen haben. Unsere eigenen Faktoren stehen in der Rubrik, die mit eig. gekennzeichnet

Tabelle 7

	Gew.-%	Mol-%	Flächen-%	Mol-% korr.*	Δ rel. in %
Benzol	26,6	31,7	25,7	30,7	− 3,3
Toluol	26,2	26,8	26,7	27,7	+ 3,2
Äthylbenzol	15,7	13,8	15,8	13,9	+ 0,7
m-Xylol	15,7	13,7	15,7	13,8	+ 0,7
o-Xylol	15,9	14,0	15,7	13,8	− 1,4
CS_2	38,5	55,8	48,5	56,0	+ 0,4
CCl_4	61,6	44,2	51,5	44,0	− 0,5
Aceton	13,8	24,6	20,1	26,6	+ 7,5
CS_2	16,7	22,8	20,2	22,5	− 1,3
Äthylacetat	12,0	14,1	14,8	13,7	− 2,9
CCl_4	57,5	38,6	45,0	37,2	− 3,8
Methanol	7,1	18,5	6,8	18,3	− 1,1
Äthylacetat	65,6	62,2	65,3	61,0	− 2,0
CCl_4	12,1	6,6	7,8	6,6	± 0
Toluol	5,4	4,9	6,1	5,1	+ 4,0
m-Xylol	9,9	7,8	12,7	8,9	+ 12,0
Aceton	35,4	57,4	43,6	57,9	+ 0,9
CCl_4	50,2	30,7	37,6	31,0	+ 1,0
3-Me-Heptan	14,3	11,8	18,8	11,0	− 7,3

* korr. mit Flächenfaktoren aus Einzelmessung.

ist. Faktoren dieser Art haben zunächst natürlich hauptsächlich eine praktische Bedeutung, denn sie lassen sich ziemlich generell zur Korrektur von selbst unter anderen Bedingungen aufgenommenen Analysen gut verwenden. Die relativen Fehler können hierbei auf 2—3% heruntergebracht werden. Man muß aber berücksichtigen, daß unter Umständen diese Faktoren von der Zusammensetzung der Mischung abhängig sein können. Diesen Schwierigkeiten kann man leicht aus dem Wege gehen, wenn man eine einzige Eichmessung mit einer der zu analysierenden ähnlichen Mischung bekannter Zusammensetzung, die außerdem einen zusätzlichen Standard enthält, durchführt. In diesem Falle lassen sich dann auch die Peakhöhen zur Auswertung heranziehen. Der Zeitaufwand für eine solche Eichung ist nicht unerträglich groß. Zwei nach dieser Methode

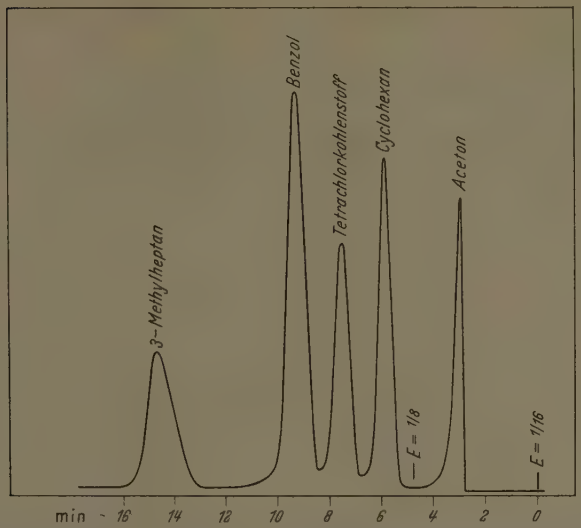


Abb. 4. Fraktogramm zu Tab. 6 A. Säule: 20 Gew.-% Phthalsäure-diisononylester auf Sterchamol 0,3—0,4 mm; Länge: 2 m; Temperatur: 60°C; Strömungsgeschwindigkeit: 100 ml He/min bei 0,6 atü

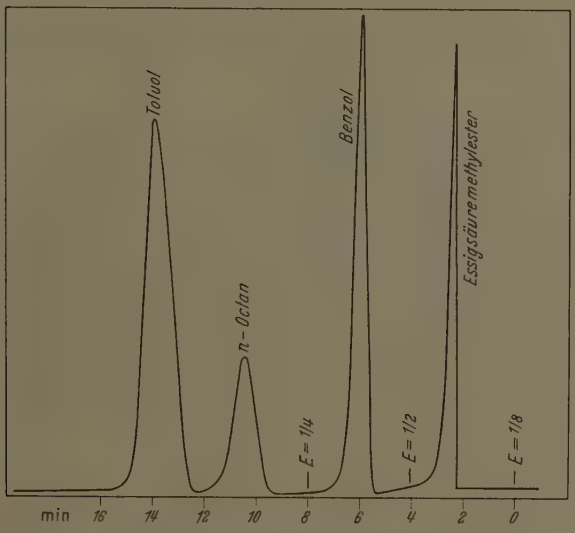


Abb. 5. Fraktogramm zu Tab. 6 B. Säule und Länge: wie in Abb. 4; Temperatur: 80°C; Strömungsgeschwindigkeit: 85 ml He/min bei 0,5 atü

durchgeführte Analysen sind in Tab. 6 (S. 155) aufgeführt. Die zugehörigen Fraktogramme finden sich in Abb. 4 und Abb. 5 (S. 157). In Tab. 7 (S. 158) sind einige Analysen aufgeführt, die mit Hilfe von Faktoren korrigiert worden sind, die viel später und teilweise unter ganz anderen Bedingungen bestimmt worden sind, als sie bei der Aufnahme der Originalfraktogramme vorliegen. Die Fehler sind in Tab. 7 größer als in Tab. 6, was aus dem soeben Dargelegten ohne weiteres verständlich ist.

Die in Tab. 5 aufgeführten Faktoren bieten aber auch noch Ansatzpunkte für eine theoretische Behandlung des diskutierten Problems, worauf schon Rosie u. Grob hingewiesen haben. Zum Beispiel sollte sich bei Gültigkeit der Hausdorffschen Voraussetzungen (siehe oben) ergeben, daß alle Substanzen gleiche Faktoren haben. In Wirklichkeit sieht man, daß diese sich in der Reihe der Normalkohlenwasserstoffe vom Hexan bis zum Decan fast verdoppeln. Dividiert man dagegen die Faktoren durch die Molekulargewichte, so ergeben sich Quotienten, die mit wesentlich geringeren Abweichungen konstant sind. Diesem Sachverhalt entspricht der oben genannte Befund, daß die Flächenprozente eher den Gewichtsprozenten entsprechen als den Molprozenten. Eine besonders starke Abweichung auch von dieser Regel findet man z. B. beim Tetrachlorkohlenstoff. Vielleicht gelingt es durch Berücksichtigung der verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Stoffe der allgemeinen Lösung des diskutierten Problems etwas näher zu kommen.

Mein besonderer Dank gilt dem Direktor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. Dr. Ziegler, für die stete und großzügige Förderung.

Literatur

[1] Browning, L. C., u. J. O. Watts: Analyt. Chemistry **29**, 24 (1957); vgl. diese Z. **157**, 434 (1957). — [2] van de Craats, F.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 136 (1956); diese Z. **154**, 36 (1957). — [3] Cremer, E., u. R. Müller: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 217 (1951). — [4] Dimbat, M., P. E. Porter u. F. H. Stross: Analyt. Chemistry **28**, 290 (1956); vgl. diese Z. **154**, 36 (1957). — [5] Eggertsen, F. T., H. S. Knight u. S. Groennings: Analyt. Chemistry **28**, 303 (1956); vgl. diese Z. **154**, 38 (1957). — [6] Fredericks, E. M., u. F. R. Brooks: Analyt. Chemistry **28**, 297 (1956); vgl. diese Z. **154**, 37 (1957). — [7] Hausdorff, H. H.: Perkin-Elmer-Corp.; Manual zum Gerät Modell 154. — [8] Persival, W. C.: Analyt. Chemistry **29**, 20 (1957); vgl. diese Z. **159**, 45 (1957/58). — [9] Rosie, D. M., u. R. L. Grob: Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); vgl. diese Z. **162**, 133 (1958). — [10] Tenney, H. M., u. R. J. Harris: Analyt. Chemistry **29**, 317 (1957); vgl. diese Z. **158**, 203 (1957).

Dr. G. Schomburg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim (Ruhr), Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Aus den Farbwerken Hoechst A. G. vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Hoechst

Ersatz der Podbielniak-Destillation durch eine Kombination von Gaschromatographie und Gravimetrie

Von
Ulrich Schwenk und Erhard Weber

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. März 1958)

Die Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen ist durch die Einführung der Gaschromatographie auf eine neue Grundlage gestellt worden. Während man früher ein kompliziertes Gemisch in einer Podbielniak-Kolonne destillieren, die einzelnen Fraktionen auffangen und im Orsatapparat analysieren mußte — ein Verfahren, das unter günstigen Umständen 6 Arbeitsstunden erforderte —, ist es mit Hilfe der Gaschromatographie möglich geworden, ein derartiges Gemisch in einer Stunde mit der gleichen oder gar einer erhöhten Genauigkeit zu analysieren.

Wir prüften die gaschromatische Analysenmethode an einem Betriebsgasgemisch aus Inertgasen und niederen Kohlenwasserstoffen, das sich folgendermaßen zusammensetzte: 30 Gew.-% Inertgase, 30 Gew.-% C_2-, 20 Gew.-% C_3-, 10 Gew.-% C_4- und 10 Gew.-% C_5- und höhere Kohlenwasserstoffe, wobei die Olefine bei weitem gegenüber den gesättigten Verbindungen überwogen. Der Anwendung der Gaschromatographie stand als besondere Schwierigkeit entgegen, daß das Gasgemisch 10 Gew.-% C_5- und höhere Kohlenwasserstoffe bis zum Benzol enthielt. Dieser Anteil bestand aus einer großen Anzahl der möglichen, insbesondere ungesättigten Isomeren, die nur in sehr kleiner Menge vorhanden waren und uns im einzelnen nicht interessierten. Wir brauchten nur eine zuverlässige Angabe über die Summe aller dieser Komponenten in Gewichtsprozenten, um Bilanzen für den Betrieb aufstellen zu können.

Mit Hilfe der Gaschromatographie wäre es für ein empfindliches Gerät und mit dem richtigen Säulenmaterial möglich, fast alle Komponenten einzeln mit Hilfe entsprechender substanzspezifischer Eichungen quantitativ zu bestimmen. Für ein Betriebsverfahren kommt dies jedoch nicht in Frage, weil sich bei der großen Zahl der Komponenten eine zu lange Analysendauer ergeben hätte. Die Auswertung der Fläche des Fraktogramms für den gesamten C_5 +-Anteil mit dem Ziel der Angabe der C_5 +-Gesamtkonzentration ist wegen der Uneinheitlichkeit ihrer Zusammensetzung nur sehr genähert möglich. Als weiteren Weg zur

summarischen Bestimmung der C_5+-Kohlenwasserstoffe könnte man auch alle anderen Komponenten des Gemisches bis zu den C_4-Kohlenwasserstoffen direkt bestimmen und dann aus der Differenz gegen 100% die Prozente an C_5- und höheren Kohlenwasserstoffen errechnen. Wir haben diese Möglichkeit untersucht. Es zeigte sich aber, daß dann die C_5+-Werte zu ungenau wurden. Die C_5+-Kohlenwasserstoffe sind zwar am Volumen des Gases nur mit etwa 3% beteiligt, am Gewicht aber mit 10—12%, so daß sich in Gewichtsprozenten die Fehler stark bemerkbar machen. So geht ein Fehler von $\pm$ 1% absolut bei der Indirektbestimmung des C_5+-Anteils durch Ergänzung des fehlenden Volumens auf 100 % mit $\pm$ 3 % absolut in das Gewicht der C_5+-Fraktion ein.

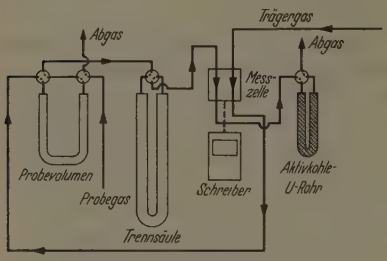


Abb. 1. Schaltbild der modifizierten Gaschromatographie

Als weitere Möglichkeit suchten wir in den C_5+-Kohlenwasserstoffen eine Schlüsselkomponente zu finden, die möglichst einfach und schnell absolut bestimmt werden konnte, um aus ihrer Konzentration und dem Verhältnis aller Komponenten die gesamte C_5+-Fraktion zu berechnen. Diese Versuche scheiterten jedoch daran, daß die Zusammensetzung des C_5+-Gemisches zu große Schwankungen aufwies.

Als Zwischenlösung ergab sich zunächst die folgende Methode: Die Podbielniak-Destillation wurde beibehalten, um die C_5+-Fraktion aus dem Gesamtgas abzutrennen. Die Destillation wurde dabei insofern vereinfacht, daß wir nur noch *eine* Gasfraktion auffingen, die also alle bei Zimmertemperatur gasförmigen Komponenten enthielt, von dem permanenten Gasen bis zum C_4-Typ. Zwischen C_4 und C_5 wurde die Kolonne sorgfältig ins Gleichgewicht gebracht, um eine möglichst saubere Trennung zu erzielen.

Zu einer endgültigen Lösung der C_5+-Bestimmung eines Kohlenwasserstoffgemisches gelangten wir schließlich auf folgende Weise (vgl. Abb. 1): Man schickt das zu analysierende Gas mit H_2 als Trägergas durch eine gaschromatographische Säule, die so dimensioniert ist, daß bis zu den C_4-Kohlenwasserstoffen nur eine teilweise Auftrennung erfolgt, zwischen C_4 und C_5 aber gut getrennt wird. Eine Säule mit Paraffinöl als stationärer Phase ist dafür gut geeignet, weil sie im wesentlichen nach dem Mol-Gewicht trennt. Wenn die C_4-Fraktion durch die Säule hindurchgespült ist, schaltet man die Strömungsrichtung des Träger-Wasserstoffes an der Trennsäule um. Dadurch werden die höheren Kohlenwasserstoffe

zurückgespült und dann als ziemlich scharfe Fraktion gemeinsam aus der Säule eluiert. Dieses Verfahren ist zur schnellen Entfernung langsam wandernder Stoffe aus der Säule, wenn man auf die Bestimmung dieser Stoffe verzichten kann, schon bei Gaschromatographie-Analysen üblich.

Als Detektor für die Gaschromatographie verwenden wir eine Wärmeleitzelle mit angeschlossenem Linienschreiber.

Gleichzeitig mit dem Umschalten der Strömungsrichtung des Wasserstoffes wird hinter der Wärmeleitzelle ein U-Rohr von etwa 50 cm Länge und 6 mm Querschnitt eingeschaltet, das mit Aktivkohle von 0,3—0,5 mm Körnung gefüllt ist und sorgfältig mit Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz durchspült wird. Die C_5+-Kohlenwasserstoffe wandern an der Aktivkohle so langsam, daß sie während der normalen Analysendauer quantitativ adsorbiert bleiben und gewogen werden können.

Der Zeitpunkt für das Umschalten bzw. Einschalten des U-Rohres ergibt sich daraus, daß der Schreiber das Ende der C_4-Fraktion anzeigt (vgl. Abb. 2). Das Ende der Gesamtanalyse ist dann gekommen, wenn der Schreiber nach dem Aufzeichnen des C_5+-Peaks wieder zum Nullpunkt zurückgegangen ist. Wenn man flüssigen Stickstoff zur Verfügung hat, kann man die Fraktion auch sehr bequem direkt ausfrieren. Wir verwenden nach VAN DER CRAATZ[1] dazu drei hintereinandergeschaltete U-Rohre, die zur Hälfte in das Kühlmittel eingetaucht sind, so daß das auszufrierende Gas abwechselnd ausgefroren und wieder auf Zimmertemperatur gebracht wird, wobei die mechanisch mitgerissenen ausgefrorenen Anteile erneut vergast werden und in den nächsten beiden U-Rohren dann quantitativ erfaßt werden. Die Methode läßt sich unter diesen Umständen auch mit Luft oder Stickstoff als Trägergas durchführen.

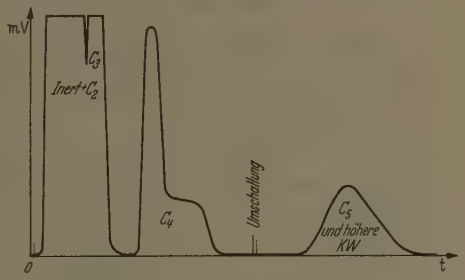


Abb. 2. Schreiberdiagramm zur modifizierten Gaschromatographie

Versuche mit einer Apparatur nach diesem Prinzip zeigten, daß nicht nur die C_5- und höheren Kohlenwasserstoffe als Gruppe auf diese Weise erfaßt werden können, sondern daß bei entsprechender Wahl der Säulenlänge auch die C_4-Gruppe klar getrennt von C_3 und C_5 anfällt. Man kann die C_4-Kohlenwasserstoffe ebenfalls in einem Aktivkohlerohr auffangen, wiegen und auf diese Weise die durch Direktanalyse gewonnenen Ergebnisse korrigieren. Außerdem lassen sich diese C_4-Kohlenwasserstoffe

mit CO_2 bei Zimmertemperatur ziemlich leicht quantitativ von der Aktivkohle desorbieren, über Kalilauge auffangen und gaschromatographisch analysieren. So kann man auch in geringen Prozentsätzen im Gesamtgas vorhandene C_4-Komponenten genau aufschlüsseln. Nach Gebrauch werden die Kohleröhrchen in umgekehrter Strömungsrichtung wie bei der Analyse mit Wasserstoff etwa 0,5 bis 2 Std bis zur Gewichtskonstanz gespült. Solche Kohleröhrchen können über 100mal ohne bleibende Gewichtsveränderung benutzt werden.

Die für eine Bestimmung eingesetzte Gasmenge muß so groß bemessen werden, daß die durch Wägen bestimmten Anteile mit genügender Genauigkeit erfaßt werden können. Beim Einsatz von 300—500 ml erhält

Tabelle 1. *Beispiel für die Ausrechnung einer kombinierten gaschromatographisch-gravimetrischen Analyse*

350 ml Probenvolumen, $T = 22°$ C; Druck beim Einziehen 730 Torr, entspricht 311 Normal-ml
Gew. $C_4 = 42{,}5$ mg; $C_5+ = 37{,}5$ mg
daraus errechnet sich 13,67 mg C_4/100 Normal-ml; 12,06 mg C_5+/100 Normal-ml

	Vol.-%	Dichte mg/ml	Vol. × Dichte mg/100 N. ml	Gew.-%
H_2S	0,4	1,5292	0,61	0,5
CO_2	0,2	1,9768	0,40	0,3
$N_2 + O_2$	18,2	1,2567	22,87	18,0
H_2	8,4	0,089	0,75	0,6
CH_4	23,5	0,7168	16,84	13,2
C_2H_4	19,5	1,2605	24,58	19,3
C_2H_6	7,6	1,3560	10,31	8,1
C_3H_6	11,9	1,9150	22,79	17,9
C_3H_8	1,2	2,004	2,40	1,9
ΣC_4			13,67	10,7
$\Sigma C_5 +$			12,06	9,5

berechnete Dichte: 127,28 mg/100 Normal-ml
gefundene Dichte: 127,6 mg/100 Normal-ml

man z. B. bei etwa 3 Vol-% C_5+- und etwa 6 Vol-% C_4-Anteilen (= 10 Gew.-% C_5 und 12 Gew.-% C_4) Auswaagen von 30—50 mg. Für dieses Gasvolumen hat sich eine Säule von 2 m Länge und 16 mm Durchmesser bewährt, die mit 30% Paraffinöl auf Sterchamol (0,3 bis 0,4 mm Durchmesser) gefüllt war. Zur Berechnung einer Analyse wird die in dem Probenvolumen abgemessene Gasprobe auf Normalvolumen umgerechnet und aus den Wägeergebnissen der Gewichtsanteil der C_4- und C_5+-Fraktion je Volumeneinheit berechnet. Das Gewicht der restlichen Komponenten je Volumeneinheit ergibt sich durch Rechnung aus der chromatographischen Analyse (z. B. nach Janák) des

Originalgases. Die durch Addition der Gewichte der Einzelkomponenten erhaltene Gasdichte der Analyse muß mit der direkt gefundenen Gasdichte auf 1—2% übereinstimmen.

Tab. 1 zeigt ein Beispiel für die Ausrechnung einer Analyse.

In Tab. 2 ist eine Übersicht über die Reproduzierbarkeit der Auswaagen einer Probe gegeben.

Tabelle 2.
Reproduzierbarkeit der kombinierten gaschromatographisch-gravimetrischen Analyse

Versuch	1	2	3	4	5	
C_4	17,8	18,3	18,2	18,4	17,8	mg bezogen auf 100 Normal-ml Gas
C_5+	19,3	19,1	19,4	19,5	20,2	mg bezogen auf 100 Normal-ml Gas

Im allgemeinen liegt die Streubreite der Methode bei den C_5+-Kohlenwasserstoffen um $\pm$ 5% rel., bei den C_4-Kohlenwasserstoffen sogar um $\pm$ 2—3%.

Tab. 3 bringt schließlich den Vergleich einer Betriebsanalyse nach der alten Methode — Podbielniak-Destillation mit anschließender Analyse der Fraktionen — und nach dem neuen Verfahren. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Im einzelnen zeigt sich, daß z. B. bei der Podbielniak-Methode ein Teil des C_3-Anteils als C_4-Anteil miterfaßt wurde.

Tabelle 3. *Vergleich der Analysenergebnisse nach der Podbielniak- und der gaschromatographisch-gravimetrischen Methode*
Gasmessung Versuch 3131

Bestandteile	Podb.-Methode Gew.-%	gaschrom.-gravimetr. Methode Gew.-%
H_2S	0,5	0,5
CO_2	0,3	0,3
$N_2 + O_2$	17,7	18,0
H_2	0,6	0,6
CH_4	13,2	13,2
C_2H_4	19,2	19,3
C_2H_6	8,1	8,1
C_3H_6	17,0	17,9
C_3H_8	2,1	1,9
ΣC_4	11,9	10,7
ΣC_5+	9,4	9,5
	100%	100%
Dichte berechnet	1,281 g/l	1,273 g/l
Dichte gemessen	1,276 g/l	

Die hier beschriebene Methode bringt durch Kombination der Gaschromatographie mit einer gravimetrischen Absolutbestimmung der C_4- und C_5-Anteile eine wesentliche Verkürzung der Analysendauer. Die Gesamtdauer einer Analyse eines technischen Gasgemisches konnte von 6 auf 1—2 Std gesenkt werden. Außerdem bietet diese Methode die Möglichkeit, die betreffenden schweren Kohlenwasserstoffe zu isolieren und für weitere Untersuchungen, z. B. im Massenspektrometer, zu verwenden.

Zusammenfassung

An Stelle der Podbielniak-Analyse für Gasproben, die neben Inertgasen und leichten Kohlenwasserstoffen auch C_5- und höhere Kohlenwasserstoffe enthalten, wird ein neues Verfahren vorgeschlagen. Die Inertgase und leichten Kohlenwasserstoffe werden wie üblich gaschromatographisch bestimmt. Zusätzlich trennt man aus einer zweiten Probe gaschromatographisch die leichten Anteile ab, spült durch Umkehr der Trägergasrichtung die Summe der schweren Kohlenwasserstoffe wieder aus der Säule und bestimmt ihre Menge durch Wägung.

Literatur

[1] Van der Craatz, F.: Diskussionsbemerkung Symposium Vapor Phase Chromatography London, Butterworths Scientific Publications London 1957, S. 96.

Dr. O. Horn, Frankfurt/Main-Unterliederbach, Seebachstr. 8

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Der Interferenzeffekt in der Massenspektrometer-Ionenquelle

Von

Rolf Taubert

Mit 15 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. März 1958)

Einleitung

Bei der massenspektrometrischen Analyse wird vorausgesetzt, daß sich die Spektren von Gasgemischen durch lineare Superposition der Reinsubstanzspektren ergeben. Alle Abweichungen von dieser linearen Superponierbarkeit faßt man unter dem Begriff *Interferenz* zusammen. Das Vorhandensein solcher Interferenzeffekte in der Elektronenstoß-Ionenquelle ist seit langem bekannt; auch weiß man, daß der Effekt durch eine Formierung des Heizfadens mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen — üblicherweise wird dazu 1-Buten benutzt — klein gehalten oder ganz zum Verschwinden gebracht werden kann. Oft ist jedoch auch nach erfolgter Butenisierung noch ein beträchtlicher Effekt vorhanden.

Eine zusammenfassende Darstellung der Interferenz ist bisher nicht veröffentlicht worden. Auch in dem bekannten Buch von Barnard[1] werden lediglich einige empirische Fakten mitgeteilt. Insbesondere fehlt eine Erklärung für den nach erfolgter Butenisierung u. U. noch vorhandenen Resteffekt. Nur in einem einzigen Satz einer noch zu besprechenden Arbeit von Brubaker[2] findet sich ein Hinweis, der in der zitierten Arbeit jedoch nicht weiter ausgeführt wurde.

Im folgenden wird über Untersuchungen des Interferenzeffektes an einem Massenspektrometer der Metropolitan-Vickers Electrical Co. Manchester vom Typ MS 2 berichtet. Die Elektronenenergie betrug in allen Fällen 70 eV, der Strom auf den Elektronenauffänger, soweit nicht anders vermerkt, 100μA. Das Hilfsfeld zur Bündelung der Elektronenbahnen war parallel zur Spaltrichtung orientiert und hatte im Ionisierungsgebiet eine ungefähre Induktion von

$$2 \cdot 10^{-2}\ Wb/m^2 \mathrel{\widehat{=}} 200 \text{ Gauss.}$$

Allgemeines

Zunächst sollen einige Begriffe definiert werden, die in der folgenden Diskussion wiederholt auftauchen.

1. Empfindlichkeit des Spektrometers für die Substanz X auf der Massenzahl M:

$$E(X)_M \equiv \frac{\text{Ionenstrom Substanz } X \text{ auf Massenzahl } M}{\text{Partialdruck Sustanz } X \text{ im Vorratsgefäß}} = \frac{I(X)_M}{p(X)}$$

Da wir uns nur für prozentuale Änderungen bzw. für Verhältnisse von Empfindlichkeiten interessieren, brauchen wir uns nicht auf Absolutangaben festzulegen. Insbesondere können wir eine dem zur Verfügung stehenden Gerät angepaßte Druckeinheit wählen. Am Einlaßteil des MS 2 befindet sich eine Vorrichtung zur Abmessung einer bestimmten Gasmenge durch Vorgabe eines festen Volumens und eines festen Druckes. Diese Normal*dosis*, die uns als Druckeinheit dienen soll, läßt man dann in das eigentliche Vorratsgefäß von 2 l Inhalt expandieren, wo ihr ein Druck von etwa 10^{-1} Torr entspricht. Die Empfindlichkeit schreibt sich dann

$$E(X)_M = \frac{I(X)_M}{n(X)},\ n \equiv \text{Zahl der Dosen}$$

2. Relativspektrum:

Die auf eine Bezugsmasse *(base peak)* bezogenen Ionenströme einer Substanz. Der Ionenstrom auf der Bezugsmasse wird willkürlich gleich 100 gesetzt. Bei der Wahl der Bezugsmasse richtet man sich zweckmäßig nach den Angaben des API-Kataloges[3].

3. Relativempfindlichkeit einer Substanz X:

$$E_R(X) = \frac{E(X)_{\text{Bezugsmasse}}}{E(n\text{-Butan})_{\text{Bezugsmasse}}}$$

Der Interferenzeffekt besteht nun einfach in einer Änderung der Empfindlichkeit E für ein Gas bei Zugabe eines anderen Gases. Ändert sich E für alle Ionenarten einer Substanz in der gleichen Weise, so spricht man von einem Paralleleffekt. Hierbei bleibt das Relativspektrum erhalten,

während sich die Relativempfindlichkeit E_R ändert. Ändern sich die Empfindlichkeiten für die verschiedenen Ionenarten in unterschiedlichem Maße, so liegt ein nicht paralleler Effekt vor. Hierbei ändert sich also auch das Relativspektrum.

Grundversuch[6]

Betrachtet werden zwei Gase A und B, deren Massenspektren sich nicht vollständig überdecken. Die Massenzahl M möge z. B. nur vom Gas A belegt sein. Dann wird der Ionenstrom auf M in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Bei linearer Superposition der Spektren von A und B sollte der Ionenstrom auf M unabhängig davon sein, ob gleichzeitig B zugegeben wird oder nicht. Wir nennen A das *Indicatorgas* und B das *Zusatzgas*. Eine einfache Möglichkeit ist z. B. die Kombination Methan als Indicator (registriert wird Ionenstrom auf Massenzahl 16) und n-Butan als Zusatzgas (vernachlässigbarer Beitrag zum Ionenstrom des Indicatorgases auf Massenzahl 16).

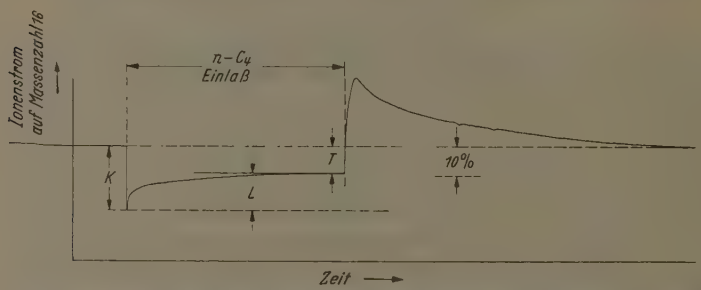


Abb. 1. Interferenz-Grundversuch.Indicatorgas: Methan, Massenzahl 16; Zusatzgas: n-Butan. Ausschnitt aus einem Registrierstreifen: Ionenstrom Massenzahl 16 in Abhängigkeit von der Zeit. $U_Z = +0{,}1$ Volt

Ein typisches Diagramm ist in Abb. 1 wiedergegeben. Von linearer Superposition kann keine Rede sein: es existiert ein Interferenzeffekt. Dabei fällt auf, daß dieser Effekt offensichtlich aus zwei Anteilen besteht: einem *Kurzzeiteffekt* (Zeitdauer in der Größenordnung Sekunden) und einem *Langzeiteffekt* (Zeitdauer in der Größenordnung Minuten bis Stunden). Beide Effekte können positives oder negatives Vorzeichen haben. Im vorliegenden Fall existiert ein negativer Kurzzeit- und ein positiver Langzeiteffekt. Maßgebend für den Einfluß auf die Analyse ist der Totaleffekt.

Für die rationelle Durchführung dieses Versuches ist ein Doppeleinlaßsystem von Vorteil, das zwei Vorratsgefäße mit getrennten Druckdrosseln besitzt (Abb. 2). Die beiden Gase mischen sich erst auf der Hochvakuumseite, so daß eine Vermischung im Vorratsgefäß vermieden

wird und der Versuch mit *einer* Füllung beliebig oft wiederholt werden kann. Das MS 2 ist mit einem solchen Doppeleinlaß-System serienmäßig ausgerüstet.

In Parallele zum Butenisierungsvorgang, bei dem die Kathode durch mehrstündige Formierung in bestimmter Weise verändert wird, dürfte auch der Langzeiteffekt auf eine solche allmähliche Veränderung der Kathode durch das Zusatzgas zurückzuführen sein. Inwieweit ausschließlich die Beschaffenheit der Kathode für den Effekt maßgebend ist, oder ob darüber hinaus auch die Wände des Ionisierungsraumes eine Rolle spielen, soll zunächst offen bleiben.

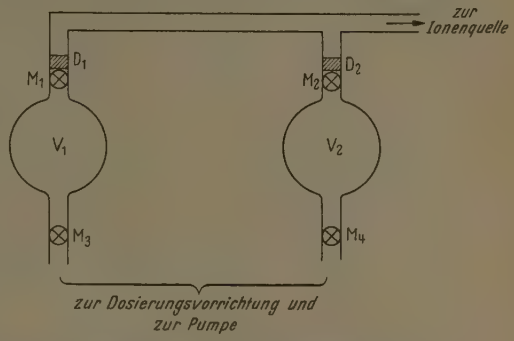


Abb. 2. Doppeleinlaßteil des MS 2 schematisch. *V* Vorratsgefäß 2 l; *D* Druckdrossel; *M* Membranventil. Zwischen M_1 und D_1 bzw. M_2 und D_2 befindet sich *kein* Totvolumen

Die einzige Größe, die sich bei Einlaß des Zusatzgases momentan ändert, ist der Gasdruck. Diese Druckerhöhung kann zweierlei bewirken: Einmal wird die Zahl der positiven Ionen verändert, was eine Veränderung der Raumladung und damit der Potentialverhältnisse in der Ionenquelle zur Folge hat. Zum anderen können durch Gasstöße Sekundärreaktionen[4] stattfinden. Nach unseren eigenen Erfahrungen treten bei der benutzten Ionenquelle solche Sekundärreaktionen erst bei wesentlich höheren Drukken auf. Sie können aber auch aus einem anderen Grunde mit Sicherheit ausgeschlossen werden: wie später gezeigt wird, ändert die Interferenz bei Veränderung der Ziehspannung U_Z (s. Abb. 3) bei ein und demselben Gasdruck ihr Vorzeichen. Dieser Vorzeichenwechsel kann durch Sekundärreaktionen nicht erklärt werden. Damit bleibt als Ursache für den Kurzzeiteffekt die Veränderung der Raumladung bei Einlaß eines Zusatzgases.

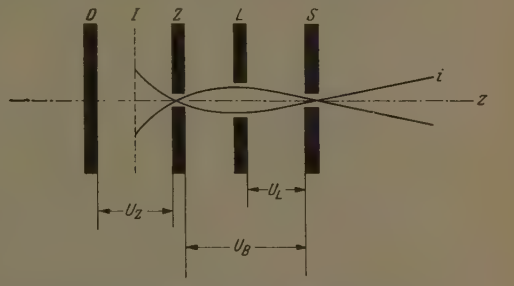


Abb. 3. Ionenquelle schematisch. U_Z Ziehspannung; U_B Beschleunigungsspannung (etwa 2 kV); U_L Linsenspannung; *D* Druckelektrode; *Z* Ziehelektrode; *L* Ionenlinse; *I* Ionisierungsebene (Elektronenstrahl); *i* Ionenbahnen; *z* optische Achse; *S* Abbildungsspalt

Langzeiteffekt

Die Langzeitinterferenz wurde zunächst an einer frischen, noch nicht benutzten Wolframkathode untersucht. Das Beispiel einer solchen Interferenz zeigt Abb. 4. Die wiedergegebenen Kurven sind aus gleichzeitig aufgenommenen Registrierstreifen für I_{16} (Ionenstrom des Indicatorgases Methan, Massenzahl 16), I_e (Gesamtemission), I_H (Kathodenstrom), und U_H (Kathodenspannung) zusammengestellt worden. In

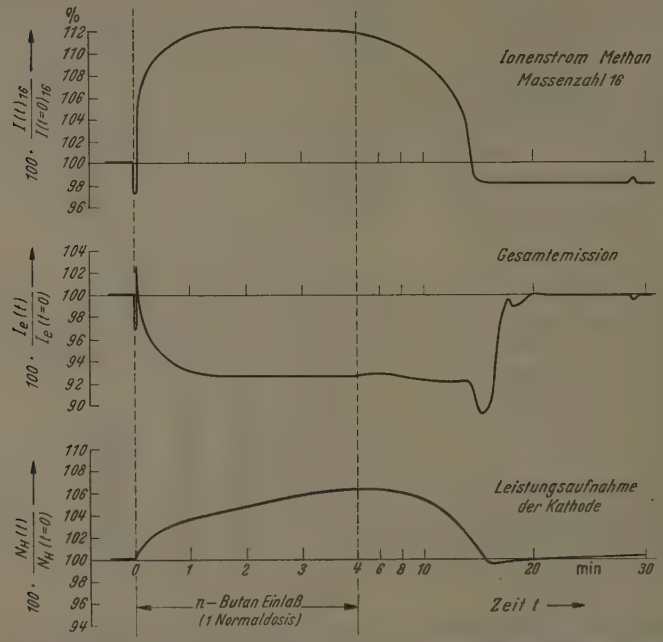


Abb. 4. Langzeiteffekt. Indicatorgas: Methan; Zusatzgas: *n*-Butan. $I(t)_{16}$: Ionenstrom Methan Massenzahl 16; $I_e(t)$: Gesamtemission; $N_H(t)$: Leistungsaufnahme der Kathode

einem getrennten Versuch wurde sichergestellt, daß der Strom auf den Elektronenauffänger um weniger als $1\,^0/_{00}$ schwankt. Zusatzgas war 1 Dose *n*-Butan. Da sich der Langzeiteffekt sehr deutlich in der Gesamtemission I_e abzeichnet, wurde die Abhängigkeit des Effektes von der Gasart nur noch durch Registrierung der Gesamtemission untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 5. Während N_2, O_2 und gesättigte Kohlenwasserstoffe einen praktisch reversiblen Effekt zeigen, ist dies bei Buten nicht mehr der Fall. Nimmt man eine der Zacken in der I_e-Kurve während der Regenerationszeit (Zeit nach Beendigung des Gaseinlasses) als

Indicator für das Durchlaufen eines ganz bestimmten Kathodenzustandes, so kann man die Regenerationszeit der Kathode in Abhängigkeit von der Einlaßzeit messen. Für *n*-Butan konnte dabei ein Sättigungseffekt beobachtet werden (Abb. 6), d. h. die Regenerationszeit und damit

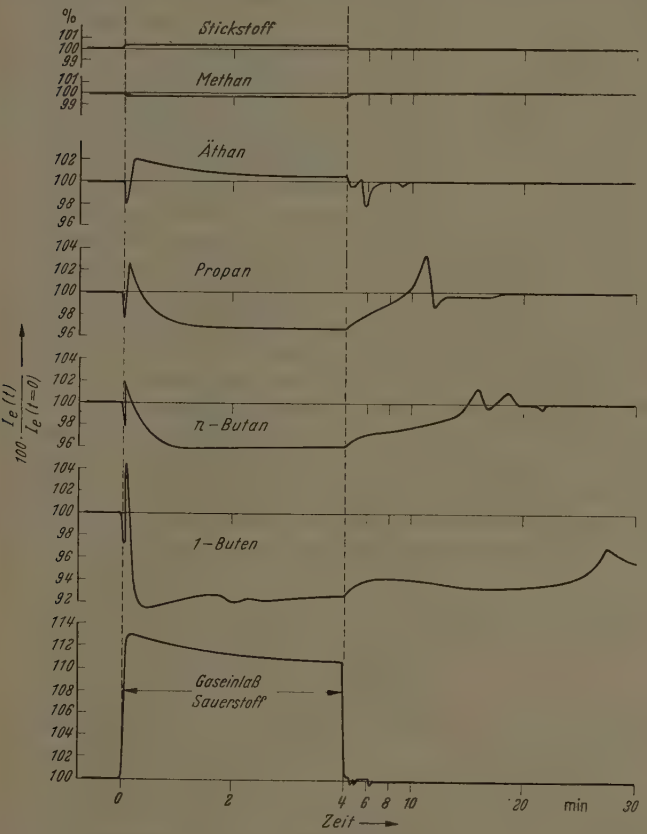


Abb. 5. Langzeiteffekt der Gesamtemission bei verschiedenen Gasen. $I_e(t = 0) \approx 800\ \mu A$

der Verlauf der I_e-Kurve nach Beendigung des Gaseinlasses blieb praktisch unverändert, wenn der *n*-Butan-Einlaß länger als etwa 20 min dauerte.

Die Butenisierung — d. h. also der nichtreversible Langzeiteffekt bei Buten-Einlaß (Abb. 7, S. 170) — zeigt als wesentlichstes Charakteristicum die Veränderung des Kathodenwiderstandes, was nur durch eine chemische

Umwandlung des Wolframs (wahrscheinlich zu Wolframcarbid) zu erklären ist. Der Abschluß dieser chemischen Umsetzung wird durch das Umbiegen der R- und I_e-Kurve angezeigt. Im Gegensatz dazu kann man die reversiblen Langzeiteffekte als Folge der Ausbildung von Adsorptionsschichten mit gleichzeitiger Änderung der Austrittsarbeit verstehen.

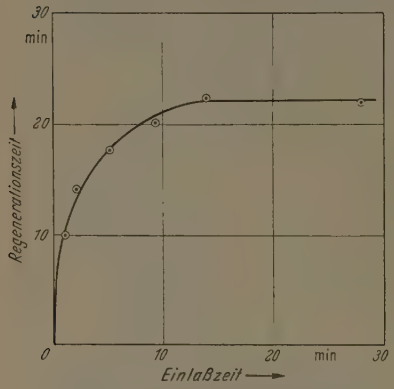


Abb. 6. Dauer der Kathodenregeneration nach n-Butan-Einlaß

Unmittelbar nach beendeter Butenisierung wurden die in Abb. 5 erläuterten Versuche wiederholt. Die beobachteten Effekte waren sämtlich kleiner als 0,5%. Kontrollversuche mit Methan als Indicatorgas zeigten ebenfalls keinen Langzeiteffekt des Ionenstromes an, auch war keine Änderung von Kathodenstrom und -spannung zu beobachten.

Es ist bekannt, daß die Wirksamkeit der Butenisierung zeitlich begrenzt ist. Offensichtlich wird der eingebaute Kohlenstoff — vielleicht mit Hilfe des im Restgas vorhandenen Sauerstoffs — wieder abgegeben. Der Kathodenwiderstand sinkt allmählich wieder auf seinen alten Wert. Sauerstoffzugabe beschleunigt diesen Vorgang. Die Butenisierung ist

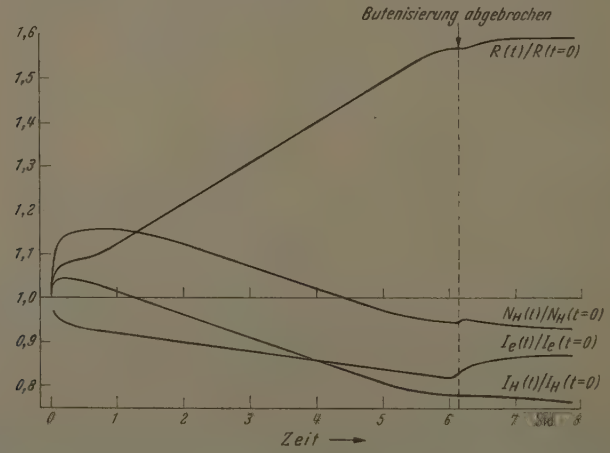


Abb. 7. Formierung der Kathode mit 1-Buten. Ausgangswerte: Kathodenwiderstand $R = 0{,}26$ Ohm; Kathodenstrom $I_H = 4{,}44$ Amp.; Gesamtemission $I_e = 740\ \mu$A; Leistungsaufnahme der Kathode $N_H = 5{,}13$ Watt

darum aber noch kein reversibler Effekt, da die in Abb. 3 und 4 wiedergegebenen Kurven nach erfolgter und wieder unwirksam gewordener Butenisierung in ihrem Verlauf nicht zu reproduzieren sind, d. h. die Kathode ist zwar „makroskopisch" aber nicht „mikroskopisch" wieder im alten Zustand.

Bisher wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß für den Langzeiteffekt nur die Kathodenbeschaffenheit verantwortlich ist. Die Annahme wird durch die beobachtete Widerstandsänderung bei der Butenisierung zwar nahe gelegt, keinesfalls aber bewiesen. Es wäre nämlich denkbar, daß durch die Butenisierung auch die *Wände* des Ionisationsraumes beeinflußt werden (Adsorptionsschichten) und z. B. auf dem Umweg über die Sekundärelektronenemission[1] ein Interferenzeffekt zustande käme. Solche Effekte lassen sich prinzipiell nicht vollständig ausschließen, doch kann man zeigen, daß sie, wenn überhaupt vorhanden, eine untergeordnete Rolle spielen. Zu diesem Zwecke wurde folgendes Experiment gemacht: Zunächst wurde der Langzeiteffekt in der Ionenquelle 1 nachgewiesen, darauf die Kathode in der Ionenquelle 2 butenisiert und wieder in Quelle 1 eingesetzt. Der Langzeiteffekt war auch jetzt verschwunden, obwohl die Butenisierung *nur* auf die Kathode gewirkt hatte.

Die im Voranstehenden mitgeteilten Experimente und Ergebnisse sind nur als erste Anhaltspunkte für das Verständnis des Langzeiteffektes anzusehen. Zur vollen Klärung der Einzelheiten, wie Art und Zustandekommen der Adsorptionsschichten, Art der ablaufenden chemischen Umsetzungen, bedarf es weiterer Untersuchungen. Die genaue Beobachtung der Zeitabhängigkeit von Kathodenwiderstand und Emissionsvermögen könnte zum weiteren Verständnis des Effektes beitragen. Es dürfte zweckmäßig sein, dazu eine einfachere Versuchsanordnung zu wählen, als eine Massenspektrometer-Ionenquelle, z. B. eine zylindrische Diodenanordnung mit temperaturbegrenzter Emission.

Kurzzeiteffekt

Als Maß für den Interferenzeffekt führen wir nun die prozentuale Empfindlichkeitsänderung Δ ein:

$$\Delta = \frac{E_{A+B}(A) - E(A)}{E(A)} \cdot 100\,[\%] = \frac{I_{A+B}(A) - I(A)}{I(A)} \cdot 100\,[\%].$$

Dabei ist $E_{A+B}(A)$ die am Indicatorgas auf der vorgegebenen Massenzahl gemessene Empfindlichkeit bei gleichzeitigem Einlaß des Zusatzgases, $E(A)$ die Empfindlichkeit ohne Zusatzgas. Entsprechendes gilt für die Ionenströme. Wie in der Beschreibung des Grundversuches verlangt, soll das Zusatzgas keinen Beitrag zum gemessenen Ionenstrom liefern.

Bei einer genauen Untersuchung zeigt es sich, daß beim Öffnen des zweiten Vorratsgefäßes bereits ein negativer Effekt zu beobachten ist, ohne daß sich im

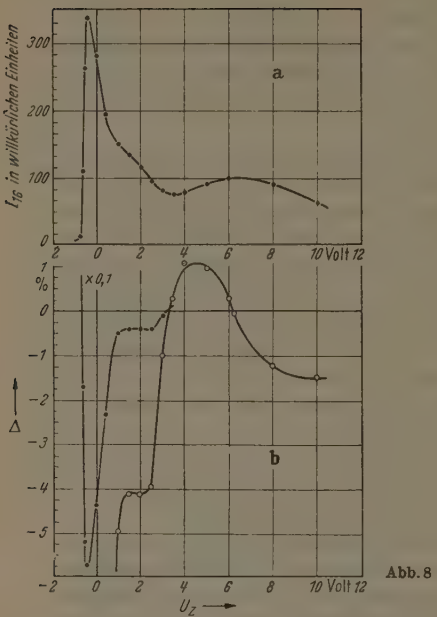


Abb. 8

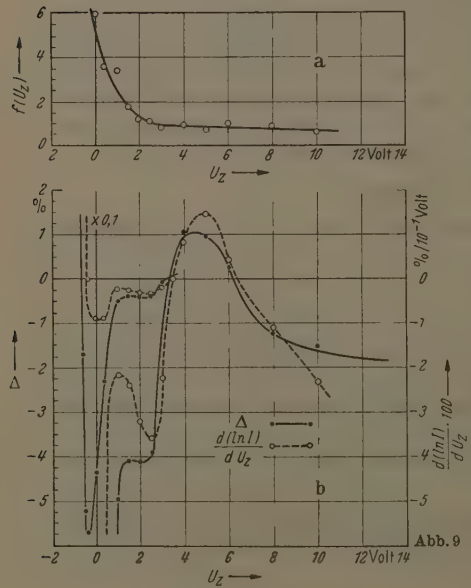


Abb. 9

Vorratsgefäß ein Zusatzgas befindet. Die Intensitätsverminderung kommt dadurch zustande, daß ein Teil des Indicatorgases durch die 2. Drossel (Abb. 2) in das leere Vorratsgefäß strömen kann. Dieser Nulleffekt beträgt bei unserer Versuchsanordnung etwa 0,3 %. Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse sind bereits auf diesen Nulleffekt hin korrigiert.

Es zeigt sich nun, daß Δ eine Funktion der Ziehspannung U_Z ist (siehe Abb. 8). Mißt man gleichzeitig die zugehörige Kennlinie $I_A(U_Z)$, d. h. also den Ionenstrom in Abhängigkeit von U_Z, so fällt ein eigenartiger Zusammenhang zwischen $I_A(U_Z)$ und $\Delta(U_Z)$ auf. Letzteres wechselt nämlich ungefähr an den Stellen U_Z das Vorzeichen, an denen $I_A(U_Z)$ einen Extremwert annimmt. Es liegt also nahe, einen direkten Zusammenhang zwischen der Ableitung von $I_A(U_Z)$ und Δ zu vermuten, den wir in der Form

$$\Delta(U_Z) = f(U_Z) \cdot \frac{d(\ln I_A)}{dU_Z} \cdot 100 \qquad (1)$$

Abb. 8. a Kennlinie Methan, Massenzahl 16; b Kurzzeitinterferenz. Indicatorgas: 1 Dose Methan; Zusatzgas: 1 Dose *n*-Butan

Abb. 9. a Zusammenhang zwischen Kurzzeitinterferenz und Kennlinienableitung

$$f(U_Z) = \frac{\Delta}{\frac{d(\ln I)}{dU_Z} \cdot 100}$$

b Kurzzeitinterferenz und Kennlinienableitung (zu Abb. 8 gehörig). Indicatorgas: 1 Dose Methan; Zusatzgas: 1 Dose *n*-Butan

ansetzen, wobei $f(U_Z)$ eine nur langsam veränderliche positive Funktion von U_Z sein muß (Abb. 9).

Indem wir nun als Ursache für den Kurzzeiteffekt die Veränderung der positiven Raumladung durch Hinzutreten der Ionen des Zusatzgases annehmen, ergeben sich einige Kriterien zur Prüfung dieser Hypothese:

1. Der Effekt muß auch nach der Butenisierung unverändert vorhanden sein. Wie aus Abb. 8 ersichtlich, ist dies tatsächlich der Fall. Die wiedergegebene $\Delta(U_Z)$-Kurve wurde mit gut butenisierter Kathode aufgenommen, die keinen Langzeiteffekt mehr zeigte. Der Verlauf war vor der Butenisierung fast der gleiche.

2. Ein Gas muß auch mit sich selber interferieren können, da die Gasart überhaupt keine Rolle spielt, sondern lediglich das Vorhandensein von mehr oder weniger Ionen. „Interferenz" bedeutet ja: Abhängigkeit der Empfindlichkeit eines Gases vom Vorhandensein anderer Gase. Auf nur ein Gas angewandt (Indicatorgas und Zusatzgas sind identisch) heißt es: Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Druck. Bei Auftreten eines von Null verschiedenen Interferenzeffektes sollte also die zu fordernde Proportionalität zwischen Druck und Ionenstrom gestört sein, und zwar in dem Sinne, daß bei positiver Interferenz der Ionenstrom stärker als linear mit dem Druck ansteigt, bei negativer Interferenz aber langsamer.

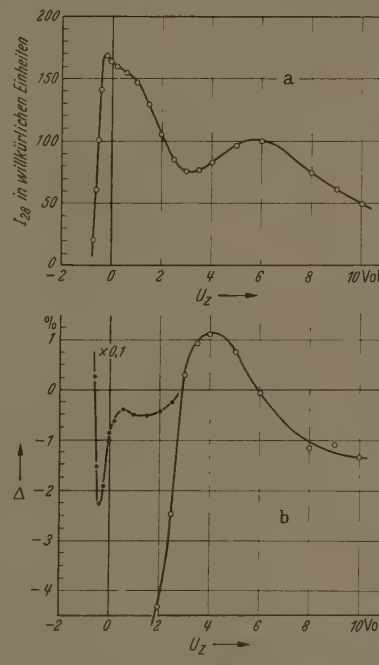


Abb. 10. a Kennlinie n-Butan (Massenzahl 28); b Selbstinterferenz (Kurzzeiteffekt). n-Butan (Massenzahl 28)

Die Größe Δ schreibt sich jetzt sinngemäß in der Form

$$\Delta = \frac{E\,(2\text{ Dosen}) - E\,(1\text{ Dose})}{E\,(1\text{ Dose})} \cdot 100$$

$$\Delta = \frac{0{,}5\,I\,(2\text{ Dosen}) - I\,(1\text{ Dose})}{I\,(1\text{ Dose})} \cdot 100\,.$$

Wie Abb. 10 zeigt, ist der Verlauf der *Selbstinterferenz* qualitativ der gleiche, wie bei den bereits angeführten Experimenten.

Abb. 11 zeigt noch einmal eine Interferenzkurve für Xenon mit n-Butan als Zusatzgas. In Abb. 12 ist dann die Abhängigkeit des Ionenstromes Xe^+ von der Anzahl n der in das Vorratsgefäß eingelassenen Normaldosen für die gleiche Ionenquelleneinstellung wiedergegeben. Die Kurven bestätigen die eben genannten Vermutungen. Insbesondere ist die Forderung nach Druckproportionalität des Ionenstromes bei $U_Z = 6{,}5$ Volt erfüllt, d. h. an der Stelle, an der die Kennlinie einen Extremwert hat und der Interferenzeffekt gleich Null ist.

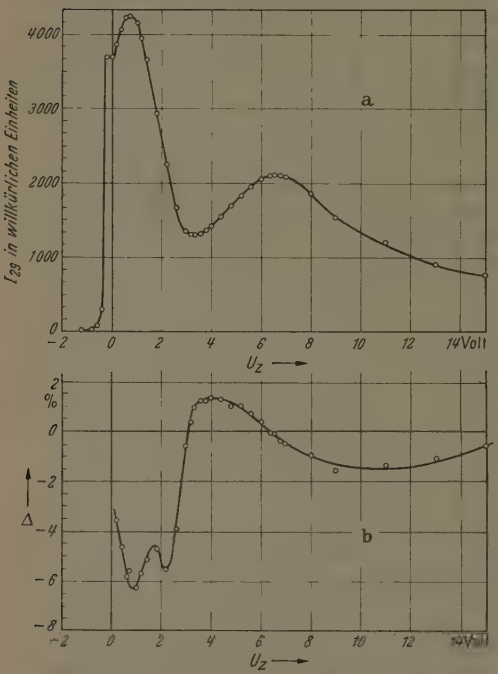


Abb. 11. a Kennlinie Xenon; b Kurzzeitinterferenz. Indicatorgas: $^1/_2$ Dose Xenon; Zusatzgas: 1 Dose i-Butan

3. Die Frage, ob es sich beim Kurzzeiteffekt um einen Raumladungseffekt handelt, sollte ferner durch die Prüfung der Abhängigkeit des Effektes von der Elektronenstromstärke zu klären sein, und zwar sollte die Interferenz bei Erniedrigung des Elektronenstromes ebenfalls geringer werden. Der Schluß ist in dieser Formulierung aber nicht ganz richtig: Da der Kurzzeiteffekt wesentlich von der Form der Kennlinie abhängt und mit dieser durch die Beziehung (1) verbunden ist, muß der Einfluß einer etwaigen Kennlinienänderung bei der Reduzierung des Elektronenstromes mit berücksichtigt werden. Statt des Interferenzeffektes allein ist das Verhalten der Größe

$$f(U_Z) = \frac{\Delta}{\frac{d(\ln I)}{dU_Z} \cdot 100}$$

zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde der Kurzzeiteffekt bei verschiedenen Elektronenströmen zusammen mit der Kennlinie im Bereich $U_Z = 8 \ldots 15$ Volt gemessen und für jeden Elektronenstrom ein mittleres f aus

mehreren Messungen in diesem Bereich, in dem $f(U_n)$ innerhalb der Meßgenauigkeit fast unabhängig von U_Z ist, ermittelt. Als Indicatorgas diente Methan, als Zusatzgas wurden jeweils zwei Dosen Xenon eingelassen.

Tab. 1 (S. 176) zeigt das Ergebnis, das mit den Erwartungen übereinstimmt.

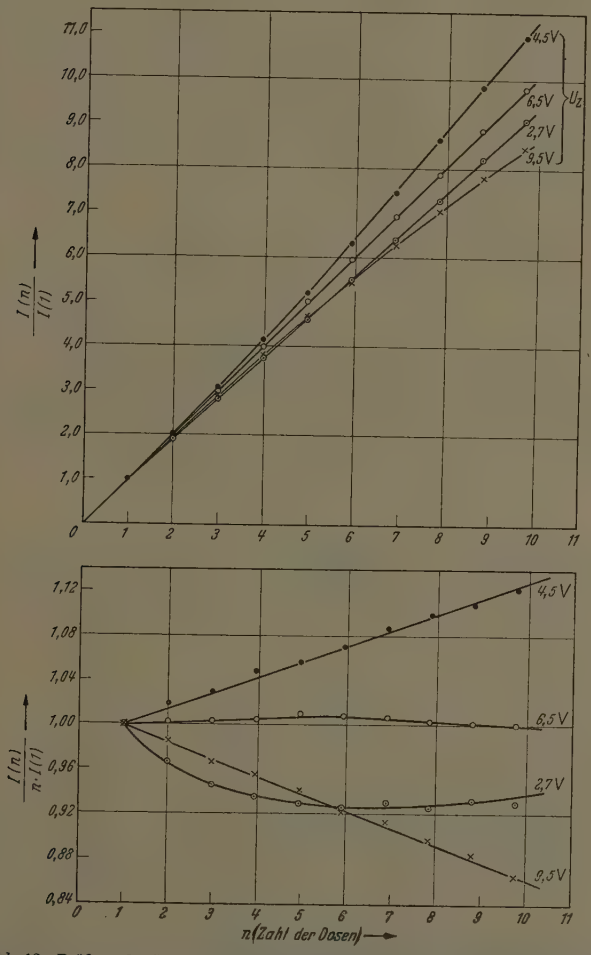


Abb. 12. Prüfung der Proportionalität zwischen Druck und Intensität für verschiedene Ziehspannungen U_Z. Meßgas: Xenon; n: Druck im Vorratsbehälter ausgedrückt in Normaldosen; $I(n)$: Ionenstrom für n-Dosen

4. Schließlich läßt sich die bei Einlaß verschiedener Gasarten entstehende Raumladung einerseits berechnen und zum anderen aus einem Interferenzexperiment ermitteln.

Tabelle 1

I_e (μA)	$\bar{f}_{I_e}/\bar{f}_{100\,\mu A}$
100	1,000
75	0,82
60	0,71
50	0,68
30	0,46

Die Raumladung Q ist proportional zur Ionisierungswahrscheinlichkeit und zur Aufenthaltsdauer der Ionen im Ionisationsraum. Machen wir die vereinfachende Annahme, daß die Linienintensitäten I_i im Relativspektrum proportional zu den Ionisierungswahrscheinlichkeiten sind — wir lassen also Effekte wie Vordispersion und Anfangsenergie unberücksichtigt — so können wir als *relative Raumladung* $Q_R(X)$ einer Substanz für eine vorgegebene Ionenquelleneinstellung schreiben

$$Q_R(X) = E_R(X) \cdot \frac{\sum_i I(X)_i \cdot \tau(X)_i}{\sum_i I(n\text{-Butan})_i \cdot \tau(n\text{-Butan})_i} \cdot$$

Dabei ist über das gesamte Massenspektrum zu summieren. Die Aufenthaltsdauer τ_i eines Ions im Ionisationsraum ist umgekehrt proportional zu der Geschwindigkeit, mit der es herausgezogen wird und diese wiederum umgekehrt proportional zu $\sqrt{M_i}$, so daß wir schließlich erhalten

$$Q_R(X) = E_R(X) \cdot \frac{\sum_i I(X)_i \sqrt{M_i}}{\sum_i I(n\text{-Butan})_i \sqrt{M_i}} \cdot \tag{2}$$

Statt der relativen Raumladung kann man auch die *Äquivalentdosis* $n_{\ddot{A}}$ betrachten. Darunter sei die Anzahl Normaldosen einer Substanz X zu verstehen, die gleiche Raumladung wie 1 Normaldosis n-Butan erzeugen. Es ist

$$n_{\ddot{A}}(X) = \frac{1}{Q_R(X)} \cdot \tag{3}$$

Nehmen wir entsprechend unserer Hypothese an, daß gleiche Raumladung gleichen Interferenzeffekt zur Folge hat, so lassen sich die Äquivalentdosen experimentell sehr einfach ermitteln, indem man für ein geeignetes Indicatorgas den Interferenzeffekt für verschiedene Zusatzgase in Abhängigkeit von der Zahl der eingelassenen Normaldosen mißt und die Dosenzahl ermittelt, die gleichen Interferenzeffekt ergeben. In Abb. 13 diente *Xe* als Indicatorgas. Die Äquivalentdosen wurden für einen Kurzzeiteffekt $\Delta = -5\%$ ermittelt. U_Z war 10 Volt. In Tab. 2 sind die aus den Normalspektren des API-Kataloges errechneten Äquivalentdosen den experimentell bestimmten gegenüber gestellt.

Die Übereinstimmung darf im Hinblick auf die bei der theoretischen Bestimmung gemachten Voraussetzungen als befriedigend betrachtet werden. Insbesondere ist die Reihenfolge nur an einer Stelle geringfügig verändert.

Die Kurzzeitinterferenz ist damit eindeutig als Raumladungseffekt erkannt. Der Effekt verläuft parallel, wenn A für alle Ionenarten einer Substanz den gleichen Wert hat, was gewöhnlich nicht der Fall ist. Haben aber zwei Ionenarten verschiedenes A, so ändert sich ihr Ionenstromverhältnis angenähert um die Differenz der beiden Interferenzeffekte. Im allgemeinen sind diese Differenzen aber wesentlich kleiner als die Interferenzeffekte selbst, so daß Abweichungen von der Parallelität als Störungen höherer Ordnung anzusehen sind und vernachlässigt werden dürfen.

Tabelle 2

Substanz	Äquivalentdosen	
	theor.	exp.
Methan	3,31	5,55
Argon	3,05	3,84
Acetylen	3,03	3,38
Äthylen	2,14	2,74
Äthan	1,64	2,02
Propen	1,41	1,56
Propan	1,22	1,40
1/3-Butadien	1,13	1,18
1-Buten	1,07	1,12
trans-2-Buten	1,05	1,04
n-Butan	1,000	1,000
3-Methyl-1-Buten	0,90	0,82
Neopentan	0,92	0,80

Als Beispiel für einen nicht parallelen Kurzzeiteffekt wurde das Verhältnis N^+/N_2^+ am Stickstoff bei verschiedenen Ziehspannungen U_Z gemessen und zwar jeweils mit und ohne Zusatzgas (2 Dosen Xenon). Tab. 3 zeigt das Ergebnis zusammen mit den jeweiligen Interferenzeffekten.

Tabelle 3. *Nicht paralleler Kurzzeiteffekt bei Stickstoff*

U_Z (Volt)	N^+/N_2^+		Interferenz (%)	
	mit Zusatzgas	ohne Zusatzgas	N^+	N_2^+
10,9	0,0565	0,0560	− 3,4	− 4,4
7,1	0,0484	0,0485	− 0,2	− 0,1
4,5	0,0503	0,0509	+ 1,7	+ 2,8

Im Falle $U_Z = 4{,}5$ Volt ist der Interferenzeffekt für beide Ionen positiv, d. h. die Intensität steigt bei Einlaß des Zusatzgases an, jedoch für N^+ nicht so stark wie für N_2^+. Daher wird das Verhältnis N^+/N_2^+ durch das Zusatzgas erniedrigt. Für 7,1 und 10,9 Volt gilt Entsprechendes.

Die Beziehung (1) verlangt dann aber auch eine verschiedene Form der Kennlinien, was tatsächlich festgestellt werden konnte. Abb. 14 (S. 178) zeigt die zum eben beschriebenen Versuch gehörigen Kennlinien für N^+ und N_2^+.

Nachdem die Kurzzeitinterferenz bisher rein phänomenologisch betrachtet wurde, muß nun der eigentliche Mechanismus der Raumladung

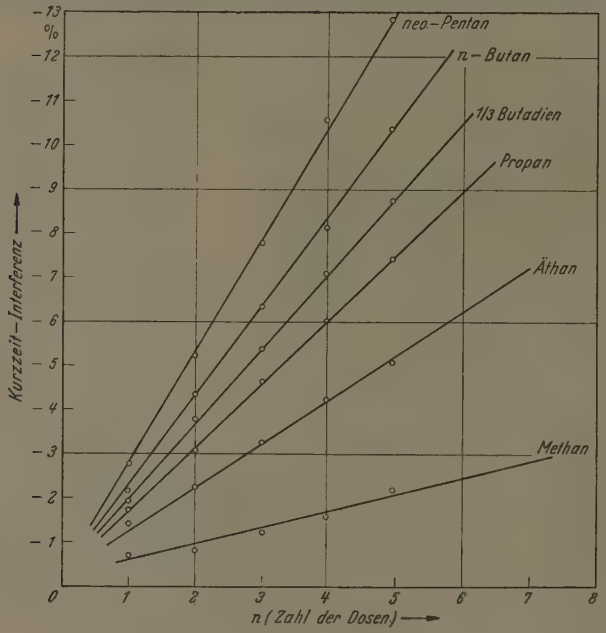


Abb. 13. Bestimmung der Äquivalentdosis. Indicatorgas: Xenon; $U_Z = 10$ Volt

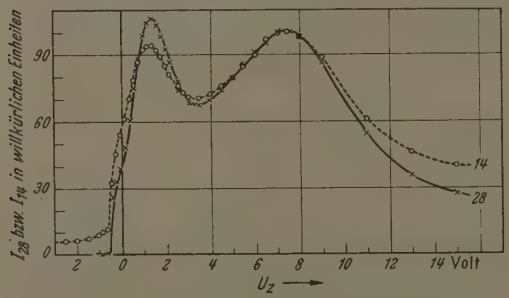


Abb. 14. Kennlinien Stickstoff, Massenzahl 14 und 28

und insbesondere der Zusammenhang zwischen Kennlinie und Interferenzeffekt geklärt werden. Die Ionenquelle eines Massenspektrometers ist in Abb. 3 (S. 167) schematisch wiedergegeben. Eine Ziehspannung U_Z von

wenigen Volt erzeugt im Ionisationsraum ein Feld, das die entstandenen Ionen dem eigentlichen Beschleunigungsraum zuführt. Hier werden sie üblicherweise auf etwa 2 kV beschleunigt und anschließend in das Magnetfeld eingeschossen. Das Beschleunigungsfeld greift etwas in den Ionisationsraum hinein. Dieser Durchgriff verformt das Potential zu einer Art Trichter, in den die Ionen hineinlaufen. Die Form dieses „Trichters" bestimmt nun entscheidend den weiteren Verlauf der Ionenbahnen, d. h. die Ionenoptik und damit die Intensität. Werden nun alle Betriebsspannungen außer U_Z festgehalten, so kann man mit U_Z die Form des Trichters und den Ionenstrom verändern. Auf diese Weise kommen die Kennlinien zustande, die irgendwie die optischen Eigenschaften der benutzten Ionenquellen kennzeichnen, die uns hier in den Einzelheiten aber nicht weiter interessieren.

Mit den Anfangsbedingungen der Ionen ändern sich natürlich auch die Ionenbahnen. Daher wird man für Ionen mit Anfangsenergie eine andere Kennlinienform erwarten als für Ionen ohne Anfangsenergie. Der Unterschied zwischen den Kennlinien für N^+ und N_2^+ in Abb. 14 dürfte zum größten Teil auf die Anfangsenergie der N^+-Ionen zurückzuführen sein, die seit langem bekannt ist[5]. Der Kennlinienunterschied kann direkt als Maß für die mittlere Anfangsenergie der beobachteten Ionen genommen werden[7]. Da aber verschiedene Kennlinien verschiedene Kurzzeitinterferenz und damit das Auftreten eines nichtparallelen Effektes zur Folge haben, ist letzterer immer dann zu erwarten, wenn die betrachteten Ionen sich in ihrer Anfangsenergie unterscheiden. Die Beobachtung, daß die relativen Intensitäten *(Cracking patterns)* von Ionen mit Anfangsenergie stärker schwanken als von Ionen ohne Anfangsenergie könnte damit erklärt werden.

Das üblicherweise vorhandene Führungsfeld für die Elektronen kann darüber hinaus noch eine Massenabhängigkeit der Kennlinien verursachen. Schließlich sei an das Auftreten metastabiler Ionen erinnert, deren Kennlinien ebenfalls Unterschiede gegenüber denen stabiler Ionen aufweisen dürften.

Der eigentliche Raumladungsmechanismus im Ionisationsraum ist ausführlich von Brubaker[2] behandelt worden, so daß wir uns hier mit einer qualitativen Betrachtung und Zusammenfassung der Brubakerschen Ergebnisse begnügen können: Für den Verlauf der Ionenbahnen ist unmittelbar gar nicht U_Z wesentlich, sondern das Potential U_i des eigentlichen Ionisationsgebietes I. Dieses stellen wir uns idealisiert als *unendlich dünne Schicht* parallel zu den beiden Begrenzungsebenen des Ionisationskästchens vor, zwischen denen die Spannung U_Z liegt. Vom Einfluß des Hilfsfeldes wird abgesehen. Sind weder Elektronen noch Ionen vorhanden, so hat das Potential den Verlauf *a* Abb. 15 (S. 180). Das Vorhandensein negativer Elektronen erniedrigt das Potential U_i (Kurve b).

Wird Gas eingelassen und entstehen positive Ionen, so wird ein Teil der von den Elektronen herrührenden negativen Raumladung kompensiert und U_i erhöht sich wieder. Die entstehenden positiven Ionen werden in Richtung auf die Ziehelektrode hin beschleunigt. Zwischen Ionisierungsebene und Ziehelektrode existiert jetzt eine positive Raumladung, so daß der Potentialverlauf in diesem Gebiet nicht mehr linear, sondern etwa in der Form der Kurve *c* verläuft.

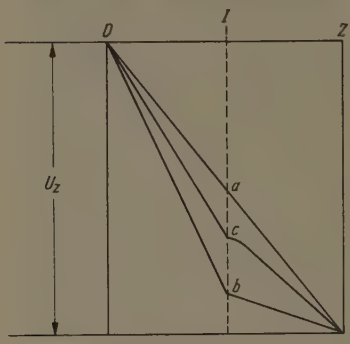


Abb. 15. Potentialverlauf im Ionisationsraum, schematisch. U_Z Ziehspannung; *D* Druckelektrode; *I* Ionisierungsebene; *Z* Ziehelektrode

Nehmen wir an, daß die Ionenoptik in erster Näherung nur von U_i abhängt, was für sehr kleine Ionenströme bzw. Gasdrucke sicher richtig ist, so läßt sich die Beziehung (1) gut verstehen: U_i kann nämlich einmal durch Erhöhung der positiven Raumladung durch Einlaß eines Zusatzgases und zum anderen durch eine Erhöhung von U_Z vergrößert werden. Bildlich gesprochen rutscht man dabei auf der Kennlinie etwas nach rechts, was in beiden Fällen eine entsprechende Intensitätsänderung ΔI für die betreffende Linie des Indicatorgases zur Folge hat. Es seien Δp der Partialdruck des Zusatzgases und ΔU_Z die Ziehspannungsänderung, die die gleiche Intensitätsänderung verursachen. Dann ist

$$\frac{\Delta U_Z}{\Delta p} = \frac{\Delta U_Z/\Delta I}{\Delta p/\Delta I} = \frac{\Delta I/\Delta p}{\Delta I/\Delta U_Z}$$

$$\frac{\Delta I/\Delta p}{\Delta I/\Delta U_Z} \sim \frac{\Delta}{\frac{d \ln I}{d U_Z}} \sim f(U_Z)$$

proportional zu der in (1) auftauchenden Funktion $f(U_Z)$.

Der in Abb. 9a (S. 172) wiedergegebene experimentell ermittelte Verlauf von $f(U_Z)$ läßt sich qualitativ auch aus den Brubakerschen Ergebnissen ableiten.

Zusammenfassung und Folgerungen

Die Kurzzeitinterferenz wurde eindeutig als Raumladungseffekt erkannt. Dieser ist prinzipiell immer vorhanden, kann aber praktisch zum Verschwinden gebracht werden, indem man diejenige Ziehspannung als Arbeitspunkt wählt, bei der die Kennlinie einen Extremwert durchläuft. Dieser Arbeitspunkt darf jedoch nicht bei zu kleinen U_Z-Werten liegen,

da die Einstellung sonst zu instabil wird. Ob die Kennlinie einen solchen Extremwert bei günstigen U_Z-Werten und befriedigender Intensität durchläuft, hängt von der Konstruktion der Ionenquelle ab. Der Zusammenhang zwischen Kennlinie und Konstruktion wurde nicht untersucht. In gewissem Umfang ist es möglich, die Kennlinie durch entsprechende Justierung des Elektronen-Führungsfeldes zu verändern.

Der Langzeiteffekt wird durch Veränderung der Kathodenbeschaffenheit verursacht. Die seit langem übliche Vorbehandlung mit 1-Buten kann den Effekt vorübergehend zum Verschwinden bringen.

Die zeitlich begrenzte Wirksamkeit der Butenisierung macht den Vorteil dieser Methode zur Unterdrückung des Langzeiteffektes fraglich. Es liegt nahe, den unmittelbaren Grund der Langzeit-Interferenz in der durch die Änderung der Kathodenbeschaffenheit verursachten Änderung der Elektronenstromverteilung zu sehen. Dann aber könnte der Übergang von der z. Zt. allgemein üblichen temperaturbegrenzten Emission zur raumladungsbegrenzten Emission unter Umständen Abhilfe schaffen, da die Elektronen bei einer solchen Anordnung nicht mehr unmittelbar aus der Kathode, sondern aus einer davor gelagerten Raumladungswolke stammen, die von der Kathodenbeschaffenheit nur noch wenig beeinflußt werden kann.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Fränz für viele kritische Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für die Bereitstellung des Massenspektrometers zu danken.

Ferner danke ich Herrn Ing. J. Höhne, der einen großen Teil der Messungen durchgeführt hat.

Inzwischen wurde der durch die Beziehung (1) wiedergegebene Zusammenhang zwischen Kurzzeitinterferenz und Kennlinienableitung auch an einer Ionenquelle vom Typ AN 4 der Atlas Werke Bremen bestätigt. Für eine entsprechende Mitteilung danke ich Herrn Dr. C. Brunnée.

Literatur

[1] Barnard, G. P.: Modern Mass Spectrometry, London 1953. — [2] Brubaker, W. M.: J. appl. Physics **26**, 1007 (1955). — [3] Mass Spectral Data, API Research Project 44. — [4] Stevenson, D. P., and D. O. Schissler: J. chem. Physics **23**, 1353 (1955). — Schissler, D. O., and D. P. Stevenson: J. chem. Physics **24**, 926 (1956). — [5] Tate, J. T., and W. W. Lozier: Physic. Rev. **39**, 254 (1932). — Berry, C. E.: Physic. Rev. **78**, 597 (1950). — Osberghaus, O., u. R. Taubert: Angew. Chem. **63**, 287 (1951); u. a. — [6] Taubert, R.: Erdöl u. Kohle, **10**, 516 (1957). — [7] Taubert, R.: Kinetische Energie von Bruchstückionen. Vorgetragen auf der 22. Deutschen Physikertagung, Heidelberg 1957 [Physik. Verh. 8, 199 (1957)].

Dr. R. Taubert, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Bundesallee 100

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr

Analyse gesundheitsschädlicher Lösemittel in technischen Gemischen* **

Vergleichende Betrachtung der Anwendung von Infrarot-Spektroskopie und Gaschromatographie

Von

E. G. Hoffmann

nach Arbeiten von E. G. Hoffmann,
zusammen mit B. de Jong, K. Schneider und G. Schomburg

Mit 13 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. August 1958)

Bekanntlich können eine ganze Reihe von Lösemitteln akut oder chronisch schädigend auf die Gesundheit einwirken, insbesondere dann, wenn man ihre Dämpfe einatmet. Um einer unbedachten Verwendung solcher Stoffe vorzubeugen, hat das Bundesministerium für Arbeit 1954 eine Verordnung[2] erlassen, die Lösemittel oder Zubereitungen mit Lösemitteln unter Kennzeichnungszwang stellt, wenn sie mehr als zusammen 10 Gew.% gesundheitsschädlicher Stoffe enthalten. Als schädliche Stoffe im Sinne dieser Verordnung werden bezeichnet: Aromaten mit einem Siedepunkt bis 150° C, organische Halogenverbindungen mit Siedepunkten bis 200° C sowie Methanol, Dioxan und Schwefelkohlenstoff. Die Verordnung bestimmt noch, daß bei der Feststellung der Kennzeichnungspflicht der Gehalt an Benzol doppelt, der Anteil der übrigen Aromaten aber nur zu einem Drittel, der Gehalt an Methanol dagegen zu zwei Dritteln in Anrechnung zu bringen ist.

Über den Gehalt solcher Stoffe in Lösemittelzubereitungen ist der Erzeuger dem Weiterverarbeiter auskunftspflichtig, damit dieser nicht etwa ungewollt die Grenze durch weiteres Zumischen überschreitet.

Eine Verordnung hat nur Sinn, wenn eine sichere Kontrolle für ihre Einhaltung möglich ist. Aus diesem Gesichtspunkt heraus hat sich das Bundesministerium für Arbeit schon vor Jahren an das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung gewandt mit dem Wunsch, das Institut möge geeignete Analysenverfahren ausarbeiten. Die vorliegende Arbeit soll wesentliche Ergebnisse zusammenfassen, die wir aus den so entstandenen Untersuchungen gewonnen haben.

Die interessierten Kreise dachten als Ideallösung an ein Verfahren, das sehr allgemein anwendbar ähnlich einem analytischen Trennungsgang in der anorganischen Chemie auf einem unanfechtbaren, eindeutigen Weg in immer gleicher Weise zu genauen Ergebnissen führt, das billig ist und in jedem Betriebslabor ausgeführt werden kann. Dabei sind die Genauigkeitsansprüche in der Nähe der 10%-Grenze beträchtlich. Es können ja gerichtliche Entscheidungen und Ersatzforderungen von einem analytischen Gutachten abhängen.

---

*Herrn Professor Dr. phil. Dr. rer. nat. e. h. Karl Ziegler zum 60. Geburtstag gewidmet.

**Erweiterter Vortrag anläßlich der Arbeitstagung.

Jeder, der sich mit derartigen Problemen beschäftigt hat, weiß indes, daß sich die Lösemittelanalyse nicht in ein starres Schema pressen läßt und in ungleich höherem Maße als die anorganisch-chemische Analyse störanfällig ist. Von den eben genannten Erwartungen, die an das analytische Verfahren gestellt werden, schienen uns die der Eindeutigkeit und Genauigkeit zunächst am wichtigsten. Deshalb haben wir von vorneherein nicht auf die Ausarbeitung einer billigen Patentlösung Zeit verschwendet, sondern die damals aussichtsreichste Methode der IR-Spektroskopie zusammen mit der UV-Spektroskopie und einigen colorimetrischen Methoden eingesetzt. Über das positive Ergebnis dieser Bemühungen haben wir seinerzeit berichtet[6] und

Tabelle 1

Untersuchungsobjekte	Untersuchungsobjekte
Verschiedene Benzinfraktionen	Beizmittel
„Lösungsbenzol"	Tauchlacke
Benzolvorläufe	Stuhllacke
Rohäthylenchlorid	Öl-Mennige
Tiefdrucklösemittel	Speziallacke und Verdünner
Tiefdruckfarben	Isolierungsmasse
Klebemittel	Poliermittel
Dichtungslacke	Schleiföle
Reiniger	

Tabelle 2

Analysierte Stoffe	
auskunftspflichtig	nicht auskunftspflichtig
Benzol	aliphatische Kohlenwasserstoffe
Toluol	höhere Aromaten
Xylole	Alkohole
Methanol	Äther
Schwefelkohlenstoff	Ester
Äthylenchlorid	Ketone
Trichloräthylen	
Perchloräthylen	
Tetrachlorkohlenstoff	
Dichlordiäthyläther	

unsere Erfahrungen an einer größeren Anzahl von Analysen von in der Praxis vorkommenden Gemischen erprobt, die wir für verarbeitende Betriebe, Berufsgenossenschaften, Gewerbeärzte, Aufsichtsämter usw. durchgeführt haben. Über die Art der analysierten Zubereitungen gibt Tab. 1 und über die Zusammensetzung Tab. 2 einen Überblick.

Inzwischen war an unserem Institut die Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie (meist kurz als „Gaschromatographie" bezeichnet) als neue analytische Methode eingeführt worden, die uns sehr bald *die* Methode der Wahl zu sein schien. Es lag daher nahe, die Testanalysen zu einem kritischen Vergleich der spektroskopischen und der gaschromatographischen Methode zu benutzen. Dabei zeigte es sich, daß eine naive Anwendung der Gaschromatographie, besonders in komplexen Gemischen, wie sie hier in Frage kommen, nicht ohne weiteres zu richtigen quantitativen Ergebnissen führt. Die Erarbeitung geeigneter Auswerteverfahren war die

Voraussetzung für eine fehlerfreie Anwendung, und die Art der genannten Gemische verlangte, daß wir uns mit diesem Problem eingehender befaßten, als es die für uns routinemäßig zunächt im Institut anfallenden Kohlenwasserstoffgemische erforderten.

Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, können die Gemischzusammensetzungen zwar sehr vielfältig sein, sie halten sich aber doch an Kombinationen bestimmter Stoffgruppen. Insofern ist ein hier gestelltes Problem nicht so komplex wie eine ganz allgemein gefaßte Lösemittelanalyse.

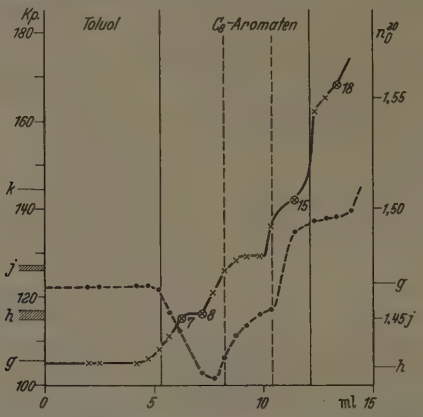


Abb. 1. Drehbanddestillation, Gemisch 4, mit Butanol, „Isoamylalkohol", höheren Aromaten

	Azeotrop A		B	Kp	n_D^{20}	% A
g	Butanol	+	Toluol	105,5	1,466	32
h	Butanol	+	C_8-Aromaten	115....117	1,43	67...75
	Butanol	+	Butylacetat	116,2	1,397	63
j	Isoamylalkohol	+	C_8-Aromaten	125....127	1,45	49...52
	bzw. Äthylglykol	+	C_8-Aromaten	128....131		48...55
k	ortho-Xylol			144,4	1,505	—

Eine Erleichterung bedeutet es außerdem, daß von den in Lösemittelzubereitungen vewendeten Stoffen nur der Gehalt einer relativ eng begrenzten Zahl von Verbindungen interessiert. Diese Feststellung wird aber gleich wieder durch folgende Tatsache eingeschränkt: Lösemittel werden häufig gerade unter dem Gesichtspunkt besonders wirksamer Löseeigenschaften zusammengestellt . Diese speziellen Löseeigenschaften kommen aber durch besondere Wechselwirkungen der Gemischbestandteile zustande, die sich auf die analytischen Nachweismethoden ungünstig auswirken: Azeotrope bei destillativen Trennungen, Verschiebung und Verbreiterung von spektroskopischen Absorptionsbanden, Beeinflussung der Eichfaktoren bei der gaschromatographischen Analyse.

Daraus ergibt sich, daß man neben den zu bestimmenden gesundheitsschädlichen Bestandteilen zumindest grob über Qualität und Quantität der übrigen Lösungsgenossen Bescheid wissen muß.

Eine Analyse von Lösemitteln, die sich vorwiegend auf stoffliche Trennung durch Destillation stützt, führt nur in den seltensten Fällen zu

eindeutigen und genauen Ergebnissen, schon deshalb, weil sie auch bei verfeinerter Ausführung (Drehbanddestillation) mit Substanzverlusten verbunden sein kann, besonders dann, wenn man mit sehr kleinen Mengen arbeiten muß. Neben der Komplikation durch Azeotrope hat man bei Destillationen von Estern und Ester-Alkoholgemischen auch — als weitere Störung — an die Möglichkeit von Umesterungen (wichtig für die Methanolbestimmung) zu denken.

Abb. 1 stellt den Verlauf einer analytischen Destillation dar, die zu recht guten quantitativen Ergebnissen führte. Zwar treten Azeotrope auf, aber da sie erkannt worden sind und ihre Zusammensetzung aus Tabellen[7] entnommen werden konnte, ließ sich das Destillationsdiagramm mit Hilfe des Verlaufs des Brechungsindexes richtig auswerten. Allerdings wurde das in der Mischung enthaltene Äthylglykol (Äthoxyäthanol Kp = 135° C) für Isoamylalkohol (Kp = 131,9° C) gehalten; da aber beide Substanzen nahezu gleiche azeotrope Eigenschaften besitzen, kam die mengenmäßige Zusammensetzung doch richtig heraus.

Tabelle 3
Gemisch 4

	gefunden (Gew.-%)			gegeben	
	Destillation	GC	GC_{korr}	Gew.-%	Mol-%
Toluol	22,6	33,3 [25]	24,7	23,7	24
Xylol	23,1	32,0 [28,2]	23,7	23,7	21,6
Äthylglykol	6,9	12,4	9,2	7,2	7,7
Butanol	21,6	22,4	16,6	21,6	28,1
„Solvent-Naphtha" . . .	25,8	—	(25,8)	23,7	(∼18)

Der Anteil an hochsiedenden Aromaten (Solventnaphtha) ergab sich aus dem Destillationsrückstand, wurde aber gaschromatographisch (GC) nicht erfaßt. Berücksichtigung des Destillationsergebnisses bei der Normierung verbessert die durch GC erhaltenen Werte. In eckigen Klammern steht das Ergebnis der Anwendung eines inneren Standards (siehe unten). Solventnaphtha enthält etwas Toluol und Xylol (vgl. Tab. 6, S. 207, Gemisch 6), so daß deren unter „gegeben" aufgezeichneten Anteile in Wirklichkeit um $\sim 2{,}5\%$ zu niedrig sind.

Dagegen läßt sich die Destillation des Gemisches 7 (Abb. 2, S. 186) nicht auswerten. Es ist mit mindestens neun binären Azeotropen zu rechnen. Offensichtlich gehen aber auch noch azeotrope Mischungen höherer Ordnung über, wie aus dem unregelmäßigen Gang des Brechungsindexes am Anfang zu entnehmen ist. Abb. 3 (S. 187) zeigt die spektroskopische Überwachung des Destillationsverlaufes für die C_8-C_8-Aromaten. Wie man an den Stellen B (Benzol), T (Toluol), M (meta-Xylol), O (ortho-Xylol) und P (para-Xylol) im Spektrum erkennen kann, verteilt sich jeder dieser Stoffe über mehr als zwei Fraktionen. Den Destillationsstufen lassen sich Azeotrope bekannter Zusammensetzung nicht zuordnen.

Bemerkenswert ist noch, daß in einigen der Anfangsfraktionen (in der Ausgangsmischung nicht vorhandenes) Äthanol gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte, das offensichtlich während der Destillation durch *Umesterung* entstanden sein muß.

Die Zeitdauer solcher Drehbanddestillationen (50 cm-Kolonnen) beträgt 5 bis 9 Std.

Als ideal erscheinen deshalb Nachweis und Bestimmung jeder Komponente ohne vorherige Abtrennung aus der Ursubstanz. Das ist bei einer größeren Reihe von Gemischen möglich, besonders elegant — in einem Arbeitsgang — durch die Gaschromatographie. Voraussetzung für

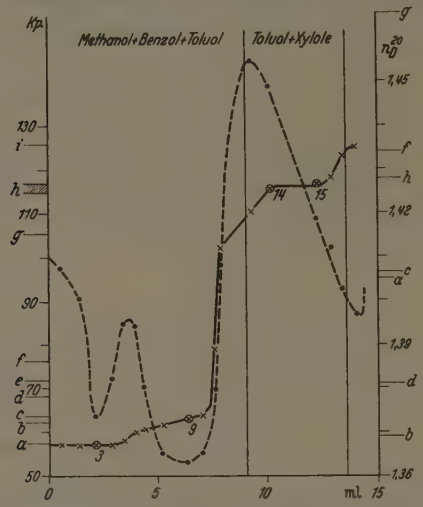


Abb. 2. Drehbanddestillation, Gemisch 7, mit Äthanol, Äthylacetat, Butanol, Butylacetat

	Azeotrop A	B	Kp °C	n_D^{20}	% A
a	Methanol	+ Benzol	57,5	1,434	39
b	Methanol	+ Äthylacetat	62,3	1,348	44
c	Methanol	+ Toluol	63,8	1,381	69
d	Äthanol	+ Benzol	68,2	1,407	32
e	Äthanol	+ Äthylacetat	71,8	1,369	31
f	Äthanol	+ Toluol	76,7	1,405	68
g	Butanol	+ Toluol	105,5	1,466	32
h	Butanol	+ C_8-Aromaten	115....117	1,43	67...75
	Butanol	+ Butylacetat	116,2	1,397	63
i	Butylacetat		126,1	1,394	—

ein richtiges Ergebnis ist, daß jeder Peak (Nachweissignal einer Komponente) auch wirklich nur von einer Komponente herrührt, und daß keine hochsiedenden Anteile unentdeckt bleiben (vgl. „Butoxyl" in Testgemisch 7 und „Solventnaphtha" in Testgemisch 6, Tab. 6, S. 207).

Auch die IR-Spektroskopie ermöglicht in vielen Fällen eine Direktanalyse aus der Ursubstanz. Die oben aufgeführten Aromaten und Halogenverbindungen besitzen nämlich im langwelligen Schlüsselbandenbereich von 850—650 cm^{-1} (vgl. Abb. 4) je eine bis drei außerordentlich charakteristische, scharfe Absorptionsbanden, die bei Verdünnung mit

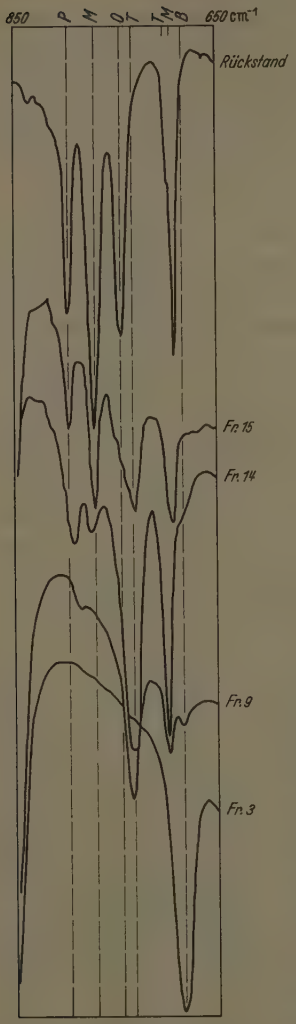


Abb. 3. Spektroskopische Überwachung des Destillationsverlaufs für die C_6-C_8-Aromaten (Gemisch 7)

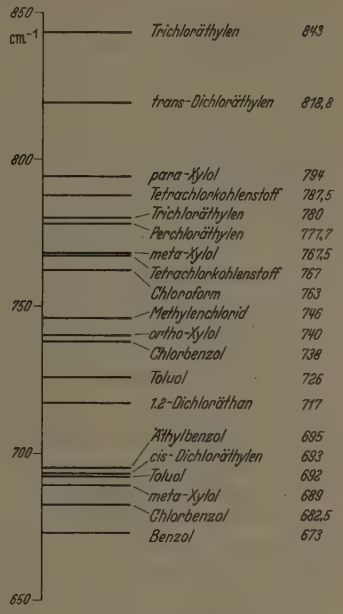


Abb. 4. Einige Schlüsselfrequenzen von schädlichen Lösemitteln

einem in diesem Gebiet optisch leeren Verdünnungsmittel noch besser hervortreten, wie im quantitativen Teil näher beschrieben wird.

Aber auch hier ist es Voraussetzung für eine erfolgreiche direkte Anwendung der IR-Spektroskopie, daß nicht gerade solche Stoffe der gesuchten Gruppen nebeneinander vorhanden sind, die sich in ihren analytischen Absorptionsbanden gegenseitig überdecken. Die Abb. 4 zeigt, daß man häufig damit rechnen muß. Kann man dann für eine qualitative und quantitative Bestimmung nicht auf andere, ungestörte Schlüsselbanden ausweichen — der unbestreitbare Vorzug eines IR-Spektrums ist es ja, daß es für einen Stoff im allgemeinen eine Vielfalt von Merkmalen bietet —, so ist eine destillative Vortrennung

nicht zu umgehen. So werden unter anderem die Absorptionen von m- und p-Xylol bei 768 bzw. 794 cm^{-1} durch die breite Doppelbande von CCl_4 bei 775 cm^{-1} gestört. Die IR-spektroskopische Bestimmung dieser Stoffe in Testgemisch 12 war erst nach destillativer Vortrennung möglich.

Keinesfalls kommt man aber um eine Vortrennung herum, wenn man es mit Suspensionen und Zubereitungen mit hochmolekularen Anteilen zu tun hat wie Farben, Lacken, Klebemitteln u. dgl.

Vorbereitung der Proben

Sind also in der Probe nichtflüchtige, im Falle der Anwendung der Gaschromatographie zusätzlich auch sehr schwerflüchtige Bestandteile anwesend, so hat man zunächst die Lösemittel zu isolieren, am besten durch Destillation bei Gegenwart von geeigneten Verdünnungsmitteln und „Schiebeflüssigkeiten", gegebenenfalls auch unter Anwendung von vermindertem Druck.

Das *Verdünnungsmittel* soll die nichtflüchtigen Bestandteile in Lösung halten, bis alle für die Analyse wichtigen Stoffe abgetrennt sind, und eine Zersetzung durch Überhitzung vermeiden. Der Verdünner soll einen hohen Siedepunkt besitzen und muß vor allem gute Löseeigenschaften für die festen Grundstoffe der Zubereitung haben, damit diese auch dann nicht ausfallen, wenn sich durch die Destillation die Zusammensetzung ändert. Ausfällungen, beispielsweise von Kunstharzen, können nämlich beträchtliche Mengen auch leichtflüchtiger Lösemittel einschließen und so der Bestimmung entziehen.

Beispiel: Abtrennung der Lösemittel aus einem konservierenden Spezialemaillelack a) mit n-Decan (Kp 174° C), b) mit n-Amylacetat (Kp 148,8° C) im Wasserstrahlvakuum.

Von dem nach b) abgetrennten und spektroskopisch wie gaschromatographisch zu 36% bestimmten Benzol konnten nach a) (Ausfällung im Verlauf der Destillation) nur Spuren entdeckt werden!

Entsprechendes gilt auch für die Löseeigenschaft der *„Schiebeflüssigkeit"*, die die Aufgabe hat, die letzten Anteile der zu bestimmenden Stoffe aus dem Destillationsrückstand und der Destillationskolonne herauszuschieben, und die deshalb im Siedepunkt etwas über dem höchsten zu erwartenden Siedepunkt der zu bestimmenden Stoffe liegen soll. Hat man durch eine einfache Beilsteinprobe Anwesenheit von Halogen ausgeschlossen, so braucht der Siedepunkt der Schiebeflüssigkeit nicht höher als 150° C zu liegen. Andernfalls muß man Flüssigkeiten mit Siedepunkten über 200° C auswählen. Bei schonender Abtrennung im Vakuum ohne Temperaturerhöhung können die Funktionen eines Schiebers und Verdünners auch von der gleichen Flüssigkeit übernommen werden.

Der Ausdruck „Schiebeflüssigkeit" erinnert an noch eine andere wesentliche Aufgabe dieser Hilfssubstanz. Sie soll sich nämlich bei der

Destillation als deutlich ausgebildete Fraktion zwischen die zu bestimmenden Lösemittelanteile und evtl. höher siedende, die Analyse der schädlichen Stoffe störende Homologe von Aromaten und Halogenverbindungen schieben, wodurch ein definierter Abbruch der Destillation ermöglicht wird, allerdings nur dann, wenn der Schieber mit den im Rückstand zurückzuhaltenden störenden Substanzen keine Azeotrope bildet.

Man sieht daraus, daß für die Auswahl geeigneter Schiebesubstanzen relativ enge Grenzen gesetzt sein können, aber nicht nur bezüglich der Löseeigenschaften, des Siedepunktes (nach oben und unten) und der azeotropen Eigenschaften, sondern auch bezüglich der IR- oder UV-Absorption und der Interferenz bei der Gaschromatographie. So verhindert oder erschwert die Benutzung von n-Amylacetat — ein bezüglich des Siedepunktes und der Löseeigenschaften günstiger Schieber — die gaschromatographische Bestimmung von o-Xylol.

Vielfach ergibt sich schon aus Verwendungszweck, Konsistenz und Homogenität die Notwendigkeit einer destillativen Aufbereitung der Probe im obigen Sinne. In anderen Fällen wird man das durch Vorversuche festzustellen haben. Dazu gehört in erster Linie die Bestimmung der Siedegrenzen und die Feststellung eines Verdunstungsrückstandes. Aber auch wenn die Ausdeutung oder Auswertung des IR-Spektrums oder des Gaschromatogramms erschwert oder unmöglich wird, weil sich die Banden bzw. Signale mehrerer Komponenten überlagern, wird sich eine Destillation mit all den Nachteilen des möglichen Substanzverlustes und des mitunter beträchtlichen Zeitaufwandes nicht vermeiden lassen.

Auch hier, wenn es sich um die destillative Abtrennung einzelner Stoffe oder engerer Siedebereiche handelt, wird man sich häufig mit Vorteil geeigneter Schiebeflüssigkeiten („Zwischenschieber") bedienen. Manchmal kann man sogar über Azeotrope, die man durch Zugabe dritter Stoffe künstlich erzeugt („Hilfsazeotrope"), die Abtrennung bestimmter Stoffe erleichtern.

Der apparative Aufwand reicht von der einfachen Liebig-Destillation mit oder ohne Ausfrierfallen über Widmer-Spiralen und Raschig-Kolonnen bis zur Ausrüstung einer Drehbanddestillation[12] oder einer entsprechend leistungsfähigen Feindestillation.

Qualitative Prüfungen

Es erleichtert das Vorgehen bei der qualitativen Prüfung, wenn man den Verwendungszweck einer Lösemittelzubereitung kennt. Man hat dann schon einen Überblick, aus welchen Stoffklassen Lösemittel zu erwarten sind: etwa Chlorkohlenwasserstoffe in Beiz- und Entfetttungsmitteln, Benzol in Kautschukklebern, sauerstoffhaltige Lösemittel und

Xylole in verschiedenen Lackzubereitungen, Toluol mit Benzol und Xylolen in Tiefdruckfarben und Verdünnern usw.

Vorproben sind nützlich, weil man durch sie den Kreis der zu prüfenden Verbindungen erheblich einschränken kann.

Häufig gibt der Geruch schon deutliche Hinweise. Hierher gehört weiter die schon erwähnte Beilsteinprobe auf Halogen oder ein Xanthogenattest auf Schwefelkohlenstoff.

Ist eine Probe vollständig wasserunlöslich*, so kann man Methanol und Dioxan ausschließen. Der Nachweis dieser Stoffe läßt sich unter Umständen aus einem Extrakt mit Wasser oder 15%iger Kochsalzlösung leichter erbringen.

Auch die Feststellung der Siedegrenzen durch Destillation der Probe über eine kurze (20 cm) Widmer-Spirale oder Raschig-Kolonne ist aufschlußreich. Gehen z.B. die ersten Anteile der Probe erst oberhalb 70° C über, so kann man mit Sicherheit leichtflüchtige Verbindungen wie Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid, Chloroform oder Methanol ausschließen.

Fehlende UV-Absorption im Gebiet zwischen 220—350 mμ schließt die Anwesenheit von Aromaten aus.

Die umfangreichsten Aussagen über die qualitative Zusammensetzung einer Probe gestattet ihr *Infrarot-Absorptionsspektrum*. Es erlaubt schon in einem ersten Übersichtsspektrum in den meisten Fällen nicht nur die Erkennung der (in der Regel stark und charakteristisch absorbierenden) schädlichen Stoffe, sondern häufig auch mit einem Blick die Zuordnung des Lösungsmilieus. So läßt sich unter Umständen ohne weitere Vorproben, wie z.B. Ausschütteln mit 85%iger Schwefelsäure oder Prüfung mit Eisenrhodanidpapier usw., feststellen, ob sauerstoffhaltige Lösemittel als Alkohole und/oder Äther, Ester, Ketone, Säuren anwesend sind. Das ist wichtig, da solche Bestandteile nicht nur die quantitative Bestimmung sondern auch die qualitative Erkennung von Aromaten durch Beeinflussung von Schlüsselbanden behindern können.

Auf einen speziellen Fall der qualitativen Beeinflussung sei hier näher eingegangen:

Schon vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung, daß die Lage der Schlüsselbanden der C_6-C_9-Aromaten zwischen 650 und 850 cm^{-1} in Lösemittelgemischen, die größere Mengen von Estern enthalten, gegenüber der Lage in den reinen Verbindungen oder deren Lösungen in inerten Kohlenwasserstoffen bei deutlich höheren Wellenzahlen zu finden

* Soll eine Probe später auch IR-spektroskopisch untersucht werden, so dürfen in ihr weder Wasser noch größere Mengen Methanol enthalten sein, die die Steinsalzfenster der Absorptionsküvetten angreifen würden. Wasser zeigt sich beim Mischen der Probe mit einem Überschuß von Hexan als Trübung oder als zu Boden sinkende Tropfen und muß dann entfernt werden.

sind (Tab. 4). (Auch C. La Lau[11] hat kürzlich über ähnliche Erfahrungen an Aromaten berichtet.) Da zahlreiche Frequenzen von interessierenden Stoffen dicht beieinanderliegen (Abb. 4), kann es durch die erwähnten

Tabelle 4. *Beeinflussung von Frequenz und Halbwertsbreite von Absorptionsbanden*

Stoff	Frequenzen in cm^{-1} in Cyclohexan	Verschiebung $\Delta\nu^*$) in Äthylacetat	Halbwertsbreiten $\Delta\nu^1/_2$ in cm^{-1} in Cyclohexan	Zunahme der Halbwertsbr. in Äthylacetat als Lösungsmittel
		γ-CH-Aromaten		
para-Xylol	794	+ 4,0**	5,0	+ 3**
meta-Xylol	767,5	+ 4,5**	4,7	+ 5,4**
Äthylbenzol	744	+ 4	16,5	
ortho-Xylol	740	+ 7	4,3	+ 5,7
Chlorbenzol	738	+ 8	4,3	+ 5,7
Toluol	726	+ 6,5	4,2	+ 5,0
Äthylbenzol	695	+ 4	5,4	+ 2,6
Toluol	692	+ 3	4,4	+ 0,9
meta-Xylol	689	+ 2,5	4,2	+ 0,8
Chlorbenzol	683	+ 2	4,8	+ 1,1
Benzol	673	+ 8	5,5	+ 4
		+ 10***		+ 4,5***
		C-Cl-Valenz-Halogenkohlenwasserstoffe		
Trichloräthylen	843	— 4**	6,5	+ 2,5
trans-Dichloräthylen	819	— 16	9	+ 2
Chloroform	763	— 4—3,5**	8,1	+ 8,3***
1,2-Dichloräthan	717	— 9	9	+ 2
cis-Dichloräthylen	713	— 5	12	
Chlorbenzol	701	— 1	5	+ 0,9
		γ-CH-Olefine		
trans, trans, cis-Cyclododecatrien (trans-Bande)	972	+ 3	8,0	+ 6,5
trans-Penten-2	966	+ 5	16,0	+ 3
trans-Hexen-2	966	+ 5	9,4	+ 4,1
trans-Hepten-3	966,5	+ 5	13	+ 4
Trichloräthylen	780	+ 10—20	4	$\geqslant$ 4
trans, trans, cis-Cyclododecatrien (cis-Bande)	705	+ 4	13,0	+ 3
cis-Dichloräthylen	693	+ 5	7,2	+ 8—10
cis-Hexen-2	693	+ 3	25	+ 3

* $\Delta\nu$ = Bandenlage in Ester als Lösungsmittel — Bandenlage in Cyclohexan.
** in Butylacetat.
*** in Aceton.

Verschiebungen zu Verwechslungen mit Halogenfrequenzen kommen. Aber auch eine Verwechslung mit den höheren Homologen der genannten Aromaten, deren entsprechende Banden ganz ähnlich, aber bei etwas höheren Wellenzahlen liegen, ist möglich (vgl. auch Abb. 5, S. 194).

Beobachtungen über Frequenzverschiebungen durch Einfluß von Lösungs- und Lösemittelpartnern sind bisher hauptsächlich an Valenzschwingungsbanden gemacht worden, bei denen man immer nur eine mehr oder weniger große „Rotverschiebung" (d.h. Frequenzerniedrigung) feststellen kann. Deren Mindestwert wächst gemäß der Kirkwood-Bauer-Magat-Beziehung mit einer Funktion der Dielektrizitätskonstante D des Lösungsmittels[10]: $\Delta\nu/\nu \geq C\,(D - 1)/(2\,D + 1)$. Bei Bestehen speziellerer, eine einfache rein elektrostatische Wechselwirkung überschreitender Einwirkung (z.B. Wasserstoffbrückenbindung) kann die Frequenzerniedrigung aber auch erheblich größer sein, als es diese Beziehung voraussagt[8,8a].

Als Beispiel für Rotverschiebungen in dem hier interessierenden Spektralbereich sei die Beeinflussung der Chlorfrequenzen einiger Chlorkohlenwasserstoffe angeführt, die ebenfalls aus Tab. 4 ersichtlich ist.

Dagegen äußert sich offenbar an gewissen Typen von Deformationsschwingungen eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung gerade in einem entgegengesetzten Effekt, nämlich einer Blauverschiebung[8a,21].

Die betrachteten Schlüsselfrequenzen der Aromaten gehören nun aber gerade zu Deformationsschwingungen, und zwar zu solchen, bei denen der am Ring gebundene Wasserstoff in Phase senkrecht aus der Ringebene herausschwingt (sogenannte γ-CH-Schwingungen). Und so ergibt sich aus unserer und der mit uns parallel von La Lau[11] gemachten Erfahrung eine Verallgemeinerung der oben erwähnten Beobachtungen an Deformationsschwingungen: daß nämlich eine Wechselwirkung zwischen Lösungspartnern zu einer Frequenzerhöhung von Deformationsfrequenzen führen kann, die sich allerdings — entgegen den Erfahrungen von Frequenzerniedrigungen bei Valenzfrequenzen — in relativ bescheidenen Grenzen zu halten scheint.

Übrigens habe ich auch Frequenzerhöhungen durch derartige Effekte an γ-CH-Schwingungen von *Olefinen* beobachtet (vgl. ebenfalls Tab. 4). Es ist dies insofern bedeutsam, als bei den aufgeführten Schlüsselfrequenzen schädlicher Stoffe auch solche von Chlor-substituierten Äthylenen vorkommen, die noch Wasserstoffatome enthalten. Trichloräthylen z.B. absorbiert in Cyclohexan bei 779,5 und 843 cm^{-1}. In Aceton und Äthylacetat erniedrigt sich die letztere auf 839 cm^{-1}, und anstelle der ersteren macht sich eine breite Hebung des Untergrundes mit einem flachen Maximum bei $\sim$ 800 cm^{-1} bemerkbar, die man ohne Kenntnis der Zusammenhänge kaum mit der sehr scharfen Absorptionsbande 780 cm^{-1} von C_2HCl_3 in Verbindung bringen würde. Ein anderes Beispiel liefert cis-Dichloräthylen, das in Cyclohexan bei 693 und 713 cm^{-1} absorbiert. In Aceton und Äthylacetat fallen beide Frequenzen zusammen. Es ist dies erklärbar, wenn man die untere Frequenz einer γ-CH-Schwingung (mit einer plus-Verschiebung) und die obere einer C-Cl-Valenzschwingung (mit einer minus-Verschiebung) zuordnet. Es versteht sich von selbst, daß eine Verschmelzung von Frequenzen durch gegenseitige Beeinflussung der Lösungspartner die qualitative Erkennung stören kann und in Rechnung gesetzt werden muß.

Ergänzend sei hier eingeschoben, daß man das erwähnte unterschiedliche Verhalten von Valenz- und Deformationsfrequenzen spektroskopisch unter Umständen

zu ihrer Unterscheidung wird ausnutzen können, wenn beide im gleichen Spektralbereich zu erwarten sind, wie die Valenzschwingungen des Chlors in Chlorkohlenwasserstoffen und die γ-CH-Schwingungen der Aromaten. Chlorbenzol, das beide Schwingungsarten am gleichen Molekül verwirklichen kann, besitzt im fraglichen Bereich drei Frequenzen. Davon reagieren zwei (738 und 682,5 cm^{-1}) wie die Toluolfrequenzen 726 und 692 cm^{-1} auf ein aktives Lösungsmilieu (z. B. Äthylacetat) durch Erhöhung — die tieferen in beiden Fällen schwächer —, während die dritte bei 700 cm^{-1} praktisch nur wenig und dann im entgegengesetzten Sinn beeinflußt wird und damit für eine C-Cl-Valenzfrequenz in Frage kommt. Im Gegensatz zu La Lau, der den Effekt durch eine rein elektrostatische Wechselwirkung des CH-Bindungsdipols mit dem Bindungsdipol der funktionellen Gruppe des Lösungsmittels erklärt, möchte ich ihn durch eine Acceptor-Donator-Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und den π-Elektronen des Ringes deuten, die unmittelbar die angulare Steifigkeit der CH-Bindung erhöht. Denn gleiche Frequenzänderungen, wenn auch ausgeprägter, kann man bei Ausbildung einer Molekülverbindung beobachten. So konnten wir einen Komplex zwischen p-Xylol und $Na[FAl(C_2H_5)_3]$ bzw. $Na[FAl(C_2H_5)_3] \cdot Al(C_2H_5)_3$ an der um $+\Delta\nu = 20\ cm^{-1}$ auf 715 cm^{-1} erhöhten γ-Frequenz nachweisen. Daß es sich hier um eine festere Assoziation handelt, geht abgesehen von der Größe der Frequenzänderung, ferner aus der Tatsache hervor, daß man die Frequenz des Komplexes auch in der Verdünnung in einem Pentanextrakt neben der von unverändertem p-Xylol getrennt und ohne Übergang beobachten kann.

Jede Lösemittelwechselwirkung läßt auch eine Verbreiterung der verschiedenen Absorptionsbanden erwarten, an denen sie sich äußert. Aus Tab. 4 erkennt man, daß die Halbwertbreiten stets zunehmen, wenn Frequenzverschiebungen auftreten. Dies ist besonders für die quantitative Auswertung wichtig, weshalb weiter unten noch einmal darauf eingegangen werden soll.

Gegenüber dem IR-Spektrum bietet das *Gaschromatogramm* nur wenig mehr qualitative Anhaltspunkte als eine Siedeanalyse ohne Trennschwierigkeiten oder Komplikationen durch Azeotrope. Durch Messung mit Kolonnen von verschiedener Säulenfüllung und -länge muß versucht werden, für jede nachzuweisende Komponente einen ausreichend getrennten Peak zu erhalten. [Zum Beispiel wurde das in den Testgemischen 2, 9 und 11 enthaltene Methylglykol (Methoxyäthanol) in keinem Fall von n-Butanol unterschieden. Von seinem Vorhandensein erhielten wir erst nach Übermittlung der Sollwerte Kenntnis. Für die Analyse auf schädliche Stoffe war dies aber nicht von Bedeutung.] In erster Näherung kann man die Peaks den Stoffen in der Reihenfolge ihrer Flüchtigkeiten bei der Untersuchungstemperatur zuordnen. Doch bringen spezielle Wechselwirkungen mit der Kolonnenfüllung auch Umkehrungen in der Aufeinanderfolge mancher Stoffe. Wenn man solche Effekte voraussehen kann, ergibt sich dadurch ein zusätzliches qualitatives Merkmal. Ein gewisses Hilfsmittel bieten Tabellierungen der charakteristischen qualitativen gaschromatographischen Größe, der Retentionszeit bzw. des Retentionsvolumens für verschiedene Säulenfüllungen

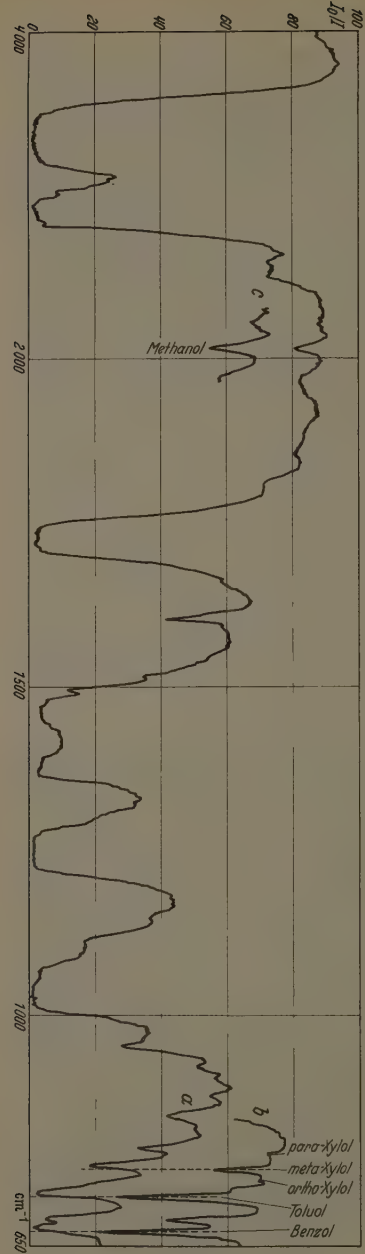


Abb. 5. Beispiel eines komplexen Lösemittelgemisches (Gemisch 7). Im niederfrequenten Teil des Spektrums (linkes Ende) kann man die Frequenzverschiebung unter dem Einfluß der Lösungspartner erkennen, *a* unverdünnt, $d = 53{,}0\ \mu$; *b* in Cyclohexan verdünnt; *c* unverdünnt, $d = 113\ \mu$ [als Ordinate lies: J/J_0 (Durchlässigkeit) in Prozenten statt J_0/J]

und Arbeitstemperaturen (RAUPP[18]), doch leider nur als sehr grobe Orientierung, da die genannten Meßgrößen in recht hohem Maße von den Meßbedingungen abhängen, als da sind: Trägergas, Arbeitstemperatur und ihre Konstanz, Strömungsgeschwindigkeit, vor allem aber auch die Art der Herstellung der Säulenpackung und die Einspritzmenge. In vielen Fällen wird man durch Zumischen vermuteter Lösemittelbestandteile feststellen können, ob eine Substanz tatsächlich im Gemisch anwesend ist. In diesem Fall muß der entsprechende Peak im Fraktogramm proportional zur Zugabe wachsen. Durch Wiederholung der Aufnahme mit Säulen von verschiedener Wirkungsweise läßt sich eine Fehlaussage vermeiden, die dadurch zustande kommen könnte, daß in einer Säule zwei Stoffe zufällig die gleiche Retentionszeit besitzen, ihre Peaks sich also überlagern.

Diese Gesichtspunkte sind vor allem dann von Bedeutung, wenn für die Analyse nicht die Unterstützung durch die IR-Spektroskopie zur Verfügung steht. Man wird dann zuweilen noch einige der zahlreichen qualitativen Prüfungen heranziehen müssen, die in der Literatur der Lösemittelanalyse genannt werden[16].

Quantitative Bestimmungen

Von den analytischen Verfahren besitzen die IR-Spektroskopie und die Gaschromatographie die größte Anwendungsbreite in der Lösemittelanalyse. Wir haben uns deshalb schließlich vorzugsweise auf diese Methoden beschränkt, wobei wir noch festzustellen suchten, wie weit jede für sich allein schon zum Ziele führt.

Die besondere Stärke der *IR-Spektroskopie* liegt allerdings — wie schon angedeutet — eigentlich in der qualitativen Analyse. Das ist begründet in der Merkmalsvielfalt, die in einem Absorptionsspektrum enthalten ist, und vermöge derer man einzelne chemische Individuen mit großer Sicherheit erkennen kann. Außerdem ermöglichen die sogenannten charakteristischen Frequenzen eine leichte Erkennung und Unterscheidung von funktionellen Gruppen im Molekül und damit eine schnelle Einordnung in Verbindungsklassen. Im allgemeinen gelingt es so, mehrere Stoffe in einem Gemisch nebeneinander zu identifizieren (Abb. 5).

Allerdings kann ein Gemischspektrum auch völlig uncharakteristisch werden, wenn es nämlich durch die Überlagerung der Absorptionsbanden zu vieler Stoffe gebildet wird, oder wenn die sehr intensiven Banden von polaren Stoffgruppen wichtige Spektralbereiche zudecken. So können sich Säuren, Ester, Alkohole, Ketone, Acetale und Äther (also auch Dioxan) gegenseitig in der Identifikation behindern.

Ungleich empfindlicher aber kann die *quantitative IR-Bestimmung* der Einzelbestandteile durch die übrigen Lösungspartner gestört werden. Während es für die qualitative Untersuchung meist genügt, daß an einer oder mehreren bestimmten Stellen im Spektrum eindeutig zuzuordnende Absorptionsbanden vorhanden sind, ist es für die Feststellung der Konzentration eines Stoffes in einem Gemisch außerdem wichtig, daß sich die Absorptionsstärke der benutzten Schlüsselbande abtrennen läßt von der Absorption, die alle anderen Gemischbestandteile an der gleichen Stelle des Spektrums aufweisen.

In einer exakt und ganz allgemein durchgeführten quantitativen IR-Bestimmung erhält man die n Konzentrationen *aller* beteiligten Stoffe aus der Lösung eines Systems von n linearen Gleichungen, deren Koeffizienten durch die Extinktionskoeffizienten aller Stoffe bei n verschiedenen Wellenzahlen gegeben sind. (n = Zahl der Komponenten). Dieses aufwendige Verfahren kommt aber für unser Problem nur in seltenen Fällen in Betracht und zwar aus folgenden Gründen:

1. Selbst in einfachen Zubereitungen sind meist mehr als fünf Komponenten enthalten (technisches Xylol enthält schon mindestens vier). Ohne spezielle Rechenhilfsmittel (elektronische Rechenmaschinen) kann dann das Gleichungssystem in der Regel nicht mehr mit einem vernünftigen Zeitaufwand gelöst werden.

2. Alle Gemischbestandteile müßten erfaßt werden, denn auch technologisch und analytisch völlig uninteressante Verunreinigungen können die Analyse beeinflussen. Die anfangs skizzierte Aufgabe verlangt aber nur die genaue Kenntnis über einige wenige Bestandteile.

3. Die Schlüsselfrequenzen können sich (siehe Tab. 4) in Abhängigkeit von der Art und Menge polarer Gemischbestandteile verschieben. Eine Analyse bei festgelegten Wellenzahlen führt dann sicher zu falschen Ergebnissen.

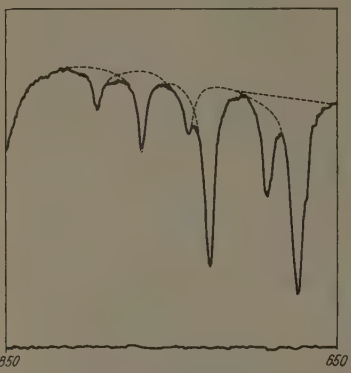


Abb. 6. Gemisch 7 in Cyclohexan 1 g/10 ml $d = 0{,}1$ mm

4. Noch größer ist der Einfluß polarer Lösungspartner (vor allem sauerstoffhaltiger Lösemittel) auf die Extinktionskoeffizienten. Durch sie werden nämlich viele Absorptionsbanden verbreitert (vgl. Halbwertsbreiten in Tab. 4, Spalte 5), und damit die am Bandenmaximum gemessenen Extinktionskoeffizienten verkleinert, da das Produkt aus Halbwertsbreite und Extinktionskoeffizient, wenigstens in vielen Fällen, als konstant angenommen werden kann. Mit einer Lösungsmittelabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten wird aber die *exakte Gesamtanalyse* zu einem unlösbaren Eichproblem.

Wir haben deshalb jede der zu analysierenden Komponenten in der ursprünglichen Mischung selbst, in einer Verdünnung der Originallösung oder in einem ihrer Destillationsschnitte für sich an solchen Absorptionsbanden bestimmt, die nicht übermäßig durch die Ausläufer benachbarter Banden überlagert werden, und dabei den unspezifischen Absorptionsuntergrund, den jedes Spektrum zeigt, graphisch ähnlich dem sogenannten „Basislinienverfahren" berücksichtigt[23] (Abb. 6).

Dabei kann man aus der Tatsache Nutzen ziehen, daß ungestörte Absorptionsbanden (im Frequenzmaßstab registriert) wie Resonanzkurven symmetrisch verlaufen. Bei partieller Überlagerung kann man also deren ungestörten Verlauf rekonstruieren, indem man nichtüberlagerte Bandenteile an der durch die Bandenspitze verlaufenden Ordinaten spiegelt. Voraussetzung dafür ist, daß die Bandenspitze durch die Überlagerung nicht verschoben wurde.

Abb. 7 möge das Vorgehen bei der Auswertung verdeutlichen. In der Beziehung des Lambert-Beerschen Gesetzes

$$\log I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

mit

ε = Extinktionskoeffizient
c = Konzentration in Mol/l, g/l oder für kleine Konzentrationsbereiche in Gew.-%
d = Schichtdicke der Absorptionszelle

wird I_0 also nicht von der Registrierlinie aus, die der Spektrograph ohne Küvette aufzeichnen würde (oberer Rand der Abb. 7) gemessen, sondern

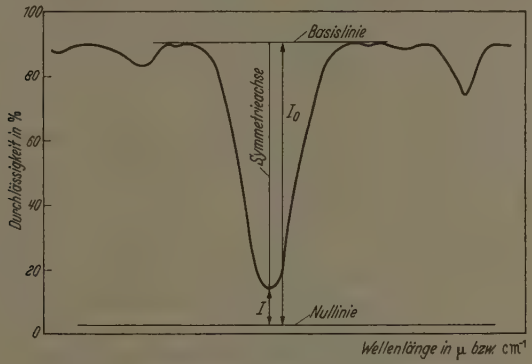


Abb. 7. Zur Auswertung analytischer IR-Absorptionsbanden

von der Linie aus, die man bei Abwesenheit der (für die Konzentrationsermittlung eines Stoffes herangezogenen) Bande erwarten müßte. Man berücksichtigt auf diese Weise auch unkompensierte Lichtverluste durch Streulicht und Reflexion in und an den Küvetten.

Diese so aus Symmetriebetrachtungen konstruierte oder graphisch abgeschätzte Grundabsorption unter dem Absorptionsmaximum einer analytischen Bande läßt sich auch *direkt* messen, wenn man in den Vergleichsstrahlengang des Spektrometers eine äquivalente Schicht bzw. Konzentration des zu der Bande gehörigen Stoffes bringt, so daß sich dessen Absorptionen im Spektrum herausheben. Eine solche *IR-Kompensationsaufnahme* hilft vor allem dann weiter, wenn sich zwei Banden gegenseitig so stark überdecken, daß es unmöglich wird, eine Basislinie mit ausreichender Genauigkeit zu ziehen. Vielfach genügt schon eine Teilkompensation. Deshalb ist es nicht unbedingt erforderlich, wenn auch bequem, daß man zum Kompensieren eine Küvette mit kontinuierlich veränderbarer Schichtdicke benutzt. Ebenso brauchbar sind Küvettenpaare mit nahe beieinanderliegenden Schichtdicken. Nur vergewissere man sich stets, daß bei der Kompensationsaufnahme die Schichtdicke so gewählt wird, daß in dem für die Auswertung herangezogenen Frequenz-

bereich in den Strahlengängen noch ausreichende Strahlungsleistung verfügbar ist, um den Registrierverstärker des Photometers auszusteuern.

Das eben grob skizzierte Basislinienverfahren setzt voraus, daß der Absorptionsuntergrund, von dem sich die analytische Bande mehr oder weniger gut abhebt, monoton verläuft, also keine (wenn auch nur schwache) Absorptionsspitze eines Begleitstoffes enthält. Ist eine solche Störung aber von in der Probe erkannten Stoffen zu erwarten, braucht man für die Eliminierung dieser störenden Absorption nicht unbedingt eine umständliche Feindestillation einzuschalten, sondern kann auch hier auf die zeitsparende optische Kompensation zurückgreifen. Ihre erfolgreiche Durchführung muß natürlich an einer *freiliegenden* Bande des störenden Stoffes kontrolliert werden. Solche optischen Kompensationen haben wir auch an mehreren Komponenten gleichzeitig mit Erfolg durchgeführt. Bei Kompensationsaufnahmen muß man ganz besonders darauf achten, daß nicht Effekte der Lösungsbeeinflussung, wie sie oben geschildert wurden, das Ergebnis verfälschen.

Das beschriebene Auswerteverfahren (Abb. 7) wird erst eigentlich allgemeiner anwendbar durch den günstigen Umstand, daß die Analysenbanden der meisten in Betracht kommenden schädlichen Stoffe zwischen 650 und 850 cm^{-1} außerordentlich intensiv sind, während die unschädlichen Stoffe in diesem Gebiet erheblich schwächer absorbieren. Das heißt in der Mehrzahl der Fälle, nämlich bei Gehalten zwischen 1% (für $CHCl_3$) und 8% (für C_2Cl_4) für $d = 0{,}05$ mm muß man die Probe verdünnen, um die Analysenbanden in einem meßtechnisch brauchbaren Bereich zwischen 25 und 70% Durchlässigkeit auswerten zu können.

Als Verdünnungsmittel eignet sich ganz ausgezeichnet Cyclohexan, das ein Fenster für Strahlung mit Frequenzen von 820 bis unter 650 cm^{-1} besitzt. Eine ausreichende Verdünnung mit dem inerten Kohlenwasserstoff Cyclohexan, die man durch die Wahl der Schichtdicke in weiten Grenzen in der Hand hat, bringt außerdem die folgenden Vorteile: 1. Das Lösungsmilieu wird gewissermaßen normiert. Die erwähnten Beeinflussungen der Frequenz und Halbwertsbreite werden durch die Verdünnung mehr oder weniger vollständig wieder aufgehoben. Eine wenigstens genähert richtige Analyse mit (in Cyclohexan) vorherbestimmten Extinktionskoeffizienten wird so möglich. 2. Die im betrachteten Spektralgebiet schwächeren Absorptionen der Lösungsgenossen werden durch die Verdünnung (als Folge des logarithmischen Konzentrationsgesetzes) viel stärker beeinflußt und verschwinden zuweilen schon bei mäßigem Verdünnen strukturlos in der monoton verlaufenden Untergrundabsorption. Vor allem dieser letzte Umstand macht häufig eine Auswertung mit Basislinie erst möglich.

Die *Berechnung der Konzentrationen* aus den entsprechend dem bisher Gesagten aufgenommenen und vorbereiteten Spektren erfordert die

Kenntnis der Extinktionskoeffizienten ε_{max} der zu bestimmenden Stoffe. Tab. 5 enthält unsere Eichwerte, gemessen an den Maxima der Analysenbanden einer Anzahl von in Cyclohexan verdünnten Stoffen.

Tabelle 5. *Extinktionskoeffizienten der Schlüsselbanden einiger Aromaten und Chlorkohlenwasserstoffe*

Substanz	Wellenzahl cm^{-1}	ε_c* bezw. ε_p** E = 0,2	E = 0,5	$\frac{\Delta\varepsilon \cdot 100}{\varepsilon^{***}}$	$S/\Delta\nu_{1/2}$	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	S cm^{-1}	Spalt 10^{-4} cm
Trichloräthylen . .	843	34,0	32,3	5,0	0,4	6—7	2,6	189
		1,79	1,70	5,3				
		36,1	36,1	—	0,28	6—7	2,2	152
trans-Dichloräthylen	818,8	31,0	31,0	—	0,25	9	2,2	169
		2,54	2,54					
para-Xylol	794	29,8	28,6	4,0	0,42	5,0	2,1	187
Tetrachlorkohlenstoff	787,5	96,7	91,7	5,2	—	—	—	187
		5,03	4,55	1,6				
Trichloräthylen . .	780	11,8	10,0	16,3	0,53	4	2,1	189
Perchloräthylen . .	777,7	17,9	17,9	—	—	—	2,1	193
		0,87	0,87					
meta-Xylol	767,5	30,0	28,4	5,3	0,45	4,7	2,1	205
Tetrachlorkohlenstoff	767	38,3	38,3	—	—	—	2,0	187
		1,97	1,97					
Chloroform	762	101,5	98,4	3,0	0,26	8,1	2,1	213
Methylenchlorid . .	746	36,2	34,55	4,6	—	—	2,1	234
ortho-Xylol	740	52,6	48,0	8,7	0,51	4,3	2,2	248
Chlorbenzol	738	49,0	45,4	7,3	0,51	4,3		250
Toluol	726	46,3	40,9	11,7	0,53	4,6	2,2	266
		3,8	3,42					
1,2-Dichloräthan . .	717	22,4	19,70	12,1	0,24	9	2,2	282
Äthylbenzol	695	16,15	15,05	6,8	0,48	5,4	2,6	374
cis-Dichloräthylen .	693	21,3	21,3	—	0,36	7,2	2,6	381
Toluol	692	13,7	11,8	13,9	0,57	4,6	2,6	387,5
		1,99	0,84	5,8				
meta-Xylol	689	$\sim$ 10,5					2,6	408
Chlorbenzol	682,5	13,3	10,6	20,0	0,57	4,8	2,8	464
Benzol	673	69,2	59,0	14,5	0,55	5,5	3,0	521

* ε_c in 10^4 cm^2 Mol^{-1}

** ε_p in mm^{-1} Gew.-$\%^{-1}$ (Zahlen der jeweils zweiten Zeile)

*** $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{0,2} - \varepsilon_{0,5}}{\varepsilon_{0,2}}$

Für ihre Anwendung ist folgendes zu beachten:

ε_{max}, nach dem Lambert-Beerschen Gesetz eine Konstante, deren Größe nur durch die Molekülart bestimmt sein soll, hängt in Wirklichkeit von einer Reihe von Versuchsparametern ab, die leider nicht immer

angebbar bzw. reproduzierbar sind. Zu den Faktoren, die ε beeinflussen, gehören:

1. die Frequenzbandbreite, die der Monochromator des Spektrographen unter den Versuchsbedingungen durchläßt,

2. das im Monochromator vagabundierende Streulicht, das ebenfalls, vor allem am niederfrequenten Ende des Spektrums, die Absorptionswerte verfälschen kann. (Von der Genauigkeit der Photometereinrichtung des Spektrophotometers soll hier abgesehen werden.),

3. der schon oben genannte Einfluß von Lösungsmitteln, die polare Molekülgruppen enthalten oder hohes Brechvermögen besitzen.

Der Einfluß des Streulichtes läßt sich berücksichtigen, wenn man für die Registrierung der „Nullinie", von der aus die Durchlässigkeitswerte der Absorptionsbanden und des Untergrundes gemessen werden, in den Vergleichsstrahlengang Filter einschaltet, die nach Möglichkeit nur in demjenigen Bereich, dort aber vollständig, absorbieren, in dem die benutzten Banden liegen, etwa Scheiben aus CaF_2 oder BaF_2.

Von den drei genannten Einflüssen läßt sich der erste am schlechtesten beherrschen. Die Tatsache, daß ein Spektrograph bei einer eingestellten Wellenzahl nicht rein monochromatisches Licht, sondern auch noch mehr oder weniger viel benachbarte Frequenzen durchläßt, wirkt sich so aus, daß man im Maximum einer Bande einen *tiefer* liegenden *Mittelwert* der Extinktion eines *Frequenzbandes* erhält. Gegenüber dem „idealen" Verlauf ist die tatsächliche aufgenommene Bande etwas verschmiert, und zwar um so stärker, je größer das Verhältnis $(S/\Delta\, \nu_{1/2})$ von Bandbreite des Gerätes zur Breite der Absorptionsbande (gemessen als Halbwertsbreite) ist.

Die Bandbreite S eines Spektrometers hängt ab von den geometrischen Daten der Optik und den Eigenschaften des Prismas, weiter von der Öffnung der Spalte und schließlich von Aberrationen der Optik und Justierfehlern. Es ist die Individualität oder auch die Irreproduzierbarkeit dieser Fehler, die eine direkte Übernahme der Eichwerte von einem Gerät auf ein anderes, von einem Untersuchungslabor in ein anderes verhindert, da noch keine sicheren Verfahren existieren, um die *aktuelle* Bandbreite eines Spektrographen in Abhängigkeit von Spaltbreite und Frequenz empirisch festzulegen. So muß sich jeder Untersucher damit abfinden, für sein Gerät unter möglichst festgehaltenen Bedingungen (definierte Spaltbreite) die Extinktionskoeffizienten für verschiedene Schichtdicken und Konzentrationen einzueichen.

Für breitere Banden (nach Ramsay[17] $S/\Delta\, \nu_{1/2} < 0{,}5$) erhält man dann (Abweichungen durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen) innerhalb der Meßfehler (Einwaagefehler, Schichtdickenfehler, Temperaturschwankungen der Meßlösungen, subjektiver Fehler

beim graphischen Auswerten) übereinstimmende Werte, deren Absolutgröße aber von der mit dem Spalt proportional wachsenden Bandbreite abhängt. Beispielsweise können die an einer 5 cm^{-1} breiten Bande gemessenen Extinktionskoeffizienten um *mehr* als 10% verschieden ausfallen, wenn man etwa bei 850 cm^{-1} die Spektrographenspalte von 150 auf 200 μ vergrößert und damit die Bandbreite von angenommen 2,3 auf 2,8 cm^{-1} erhöht. Es verbessert die Reproduzierbarkeit, wenn man während der Registrierung einer Bande den Spalt konstant hält.

Schmale Banden ($S/\Delta\ \nu_{1/2} > 0{,}5$) zeigen Extinktionskoeffizienten, die mit wachsender Extinktion $\log I_0/I$ mehr oder weniger stark abnehmen. Abb. 8 zeigt ein solches Verhalten an einer Eichung von Chlorbenzol an den Banden bei 682,5 und 738 cm^{-1}. Die Werte wurden gewonnen mit Konzentrationen von 0,1 bis 0,4 Mol/l (1,5—5,5 Gew.-%) und Schichtdicken von 0,1 und 0,2 mm. Wir haben immer (durch amalgamierte Bleifolien verkittete) Küvetten benutzt, deren Schichtdicken von Zeit zu Zeit interferometrisch kontrolliert wurden. — Schichtdicken unter 0,05 mm empfehlen sich übrigens für quantitative Arbeiten nicht, da sich bei ihnen Keilfehler und zeitliche Änderungen zu stark auswirken. Solche Eichwerte, die auch noch, wie oben gezeigt, vom Absolutwert der Extinktion abhängen, reagieren natürlich noch empfindlicher auf Änderungen der Bandbreite des Apparates.

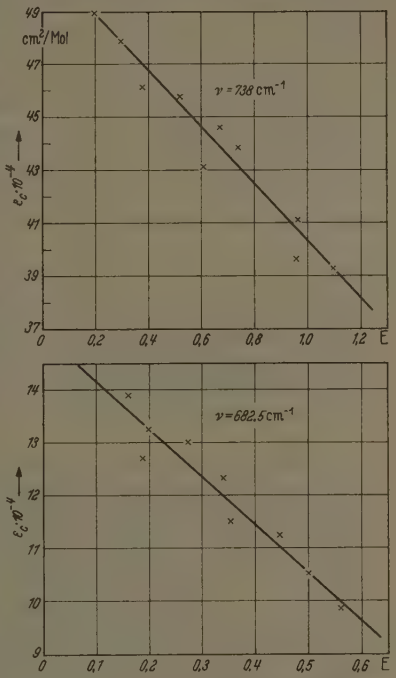


Abb. 8. $\varepsilon = f(E)$ von Chlorbenzol in Cyclohexan

Auch wenn man darauf achtet, daß das Programm der automatischen Spaltsteuerung eines automatisch registrierenden Doppelstrahl-Spektrophotometers sich nicht mit der Zeit ändert, damit bei gleichen Wellenzahlen sich auch immer die gleichen Spaltbreiten einstellen, ist leider ein Gerät zeitlichen Schwankungen im Auflösungsvermögen ausgesetzt, so daß die Eichwerte auch innerhalb eines Labors keinen Absolutcharakter besitzen. Sie müssen von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden.

In Tab. 5 (S. 199) sind für Banden, deren Eichwerte, wie bei Chlorbenzol gezeigt, vom Absolutwert der Extinktion abhängen, nur die graphisch ausgeglichenen Funktionswerte für $\log I_0/I = 0{,}2$ und 0,5 angegeben, um die Wiedergabe eines zu umfangreichen Zahlen- oder Kurvenmaterials zu vermeiden. Die Zahlen für andere Extinktionswerte kann man daraus durch lineare Inter- oder Extrapolation ableiten. In der Tabelle sind noch weitere Angaben enthalten, die eine vergleichende Beurteilung der Eichwerte erleichtern helfen sollen. Selbstverständlich müssen die Spaltbreiten genannt werden, die im wesentlichen durch das Spaltprogramm (Programm „927" des IR-Zweistrahlspektralphotometers der Perkin Elmer Corp. Modell 21 Nr. 190) vorgegeben sind. Daneben stehen die aus den Spektrometerdaten für diese Spaltbreiten und zugehörige Wellenzahlen berechneten optimalen Bandbreiten S. Spalte 6 enthält dann das für das Verhalten der Eichwerte so wichtige Verhältnis $S/\Delta\,\nu_{1/2}$.

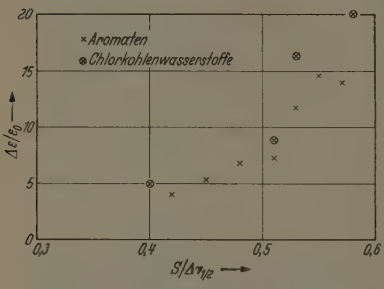


Abb. 9. Abhängigkeit des scheinbaren Extinktionskoeffizienten vom Auflösungsvermögen des Spektrometers

Es ergänzt das Bild, wenn man noch für einzelne Banden die relative Änderung von ε_{max} mit der Extinktion in Abhängigkeit von diesem Verhältnis $S/\Delta\,\nu_{1/2}$ darstellt. Abb. 9 zeigt, daß eindeutig ein Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht, obwohl bei der Ermittlung von $\varepsilon = f(E)$ Schichtdicke *und* Konzentration (Cyclohexan als Lösungsmittel) variiert wurde*, nur treten die Abweichungen von der Konstanz bei wesentlich geringeren relativen Bandbreiten auf, als es nach den Angaben von Ramsay[17] zu erwarten ist. Wir schließen daraus, daß die effektiven Bandbreiten unseres Gerätes für den langwelligen Spektralbereich höher liegen als die berechneten, und zwar etwa um das 1,8fache, wenn man die Ramsayschen Annahmen (Lorentz-Kurve für die Absorption, Dreiecksfunktion für die Energieverteilung im Frequenzband) als geltend voraussetzt.

Der letzte Schritt der IR-Analyse besteht nunmehr darin, das Ergebnis der so weit gediehenen Untersuchung sicherzustellen gegenüber etwa trotz Verdünnung verbliebener Einflüsse der Gemischpartner bezüglich Bandenüberlagerung und Bandenverbreiterung.

Zunächst kommt die Wiederholung der Bestimmung an anderen Analysenbanden in Betracht. Da ja im allgemeinen verschiedene Banden des gleichen Stoffes in unterschiedlichem Maße Störungen ausgesetzt sind, bedeutet es eine gute Kontrolle, wenn sie zu übereinstimmenden Resultaten führen.

* Damit entfällt hier, bis auf 2 oder 3 Ausnahmen von Chlorkohlenwasserstoffen, eine zwischenmolekulare Wechselwirkung als Ursache der Bandenverbreiterung.

Eine Präzisierung wird aber erreicht, wenn man das Lösungsmilieu bei der Eichung nachzuahmen versucht. Diese Nachbildung kann sich auf den *allgemeinen* Lösungscharakter beziehen oder in einer möglichst genauen Nachstellung aufgrund der im bisherigen Verlauf der Analyse gewonnenen vorläufigen Ergebnisse bestehen. Unter diesem Gesichtspunkt gewinnen die Extinktionskoeffizienten der Tab. 5 auch für fremde Benutzer ihre Bedeutung. Sie behalten trotz obiger Einschränkungen ihren Wert für orientierende Messungen, die dann die Grundlage für die ohnehin meist notwendige oder zweckmäßige Nachstellung werden.

Eine besondere Art der Nachstellung ist es übrigens, wenn man die Eichung in der Probe selbst durch weiteres Zumischen des gesuchten Stoffes vornimmt. Der Extinktionszuwachs einer Analysenbande je Konzentrationseinheit ergibt in diesem Fall zusammen mit dem Extinktionswert bei der Zugabe Null den Gehalt der Komponente unter richtiger Berücksichtigung des Lösungsmitteleinflusses.

Es kann hier gesagt werden, daß wir bei der Erkennung und Gehaltsbestimmung von gesundheitsschädlichen Stoffen außer auf unter Umständen notwendige Hilfestellung durch Destillation bei der Benutzung der IR-Spektroskopie auf andere Verfahren bisher in keinem Falle *angewiesen* waren. Auch analytische Feindestillationen waren nicht notwendig, wenn wir auch häufig solche ausführten, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

Schwierigkeiten sind allerdings bei der Analyse des Dioxans zu erwarten, weil man zur Auswertung auf Banden (am besten bei 1125 cm^{-1}) in einem Bereich angewiesen ist, in dem auch zahlreiche andere Verbindungen CH-, CC- und OC-Schwingungsbanden aufweisen. Die Testanalyse Nr. 10 ist ein Beispiel dafür. Die Analyse wurde an der Probe direkt — ohne destillative Vorbereitung — ausgeführt und ergab zu hohe Werte, aller Wahrscheinlichkeit nach durch überlagernde Banden der im Gemisch nicht erkannten Glykoläther.

Dagegen läßt sich Schwefelkohlenstoff immer leicht in kleinen Mengen bei 1525 cm^{-1}, bei größeren Gehalten an der Bande 2180 cm^{-1} bestimmen.

Weiter zeigte sich, daß Methanol an einer zwar nicht übermäßig starken, aber wenig gestörten Bande bei 2065 cm^{-1} (Abb. 5) quantitativ zu erfassen ist, Destillationen oder ungenaue Extraktionen also in der Regel zu umgehen sind. Da die Analyse an der unverdünnten Probe vorgenommen wird, ist es günstig, daß die Eichung unabhängig von Lösungsmitteleinflüssen ist (Abb. 10), so daß sich auch Nachstellungen im allgemeinen erübrigen. Nur geringe störende Absorptionen haben dort Äthylacetat und Butanol, die allerdings nur bei extremen Mischungsverhältnissen ins Gewicht fallen und sich im allgemeinen optisch leicht kompensieren lassen. Der Spektralbereich erlaubt die Verwendung von

Flußspatküvetten, so daß auch bei hohen Methanolgehalten eine Korrosion der Küvettenfenster nicht befürchtet werden muß.

Natürlich umfaßt unsere Erfahrung nicht alle der sehr zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten, die zwischen den von der Verordnung betroffenen Chlorverbindungen (andere Halogene kommen zur Zeit nicht in Betracht) denkbar sind. Deshalb läßt sich nicht übersehen, ob nicht dadurch einmal unvorhergesehene Schwierigkeiten auftauchen können, wenn auch in der Praxis die Fälle meist einfach liegen. Auf die Unterstützung, die die chemische Halogenbestimmung unter Umständen bietet, sei hier nicht eingegangen, sondern auf die früher zitierte Arbeit[6] verwiesen.

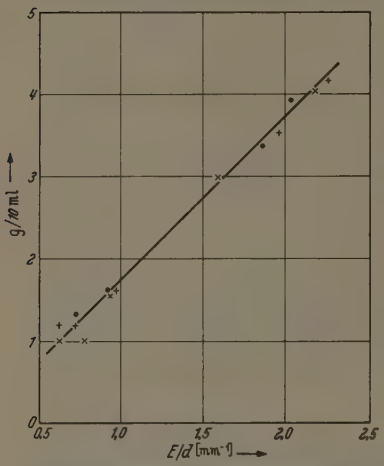


Abb. 10. Eichung der Methanolbande bei 2065 cm^{-1} × in Alkohol-Estergemisch; • in Cyclohexan (mit etwas Benzol als Lösungsvermittler); + in Tetrachlorkohlenstoff

Auf die besondere Eignung der *Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie* (im folgenden GC abgekürzt) zur Lösungsmittelanalyse ist schon hingewiesen worden[22]. Bei einem Substanzbedarf von 0,01 bis 0,1 ml mit einem Zeitaufwand, der gewöhnlich unter einer Stunde liegt und damit alle destillativen und chemischen, ja in der Regel auch die spektroskopischen Arbeitsweisen weit in den Schatten stellt, lassen sich mit größerer Sicherheit Angaben über die Zahl der Komponenten eines Gemisches und deren Mengenanteile machen. Wenn es sich nicht um ganz besonders komplexe Gemische handelt, fällt die relative Schwäche der GC in qualitativer Hinsicht nicht einmal sehr ins Gewicht. Es lassen sich im Durchschnitt durch die GC viel *mehr* — auch chemisch ähnliche — Komponenten nebeneinander ohne Störung erkennen und bestimmen als mit Hilfe von IR- oder Massenspektrometrie. In dieser Hinsicht ist die Eigenschaft der GC, jeden Stoff eines Gemisches unter gegebenen Meßbedingungen nur durch ein Merkmal, sein Retentionsvolumen, zu kennzeichnen, unter Umständen auch ein Vorteil. Die Meßdiagramme sind daher sehr übersichtlich.

Registrierungen unter variierten Meßbedingungen (Arbeitstemperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases) und Änderung von Säulenlänge und Säulenmaterial setzen die Wahrscheinlichkeit, daß durch das Zusammenfallen von Peaks Komponenten übersehen werden, weitestgehend herab und liefern, wie oben bereits erwähnt, weitere

qualitative Merkmale[13]. So wurden anfänglich bei Benutzung einer 2 m-Phthalatkolonne Toluol und Butylacetat nur als Summe erhalten; erst die Verdoppelung der Säulenlänge bzw. Verwendung von Säulen mit Benzyldiphenyl gestattete eine getrennte Bestimmung (siehe Testanalysen 1, 2, 3, 7, 12, Tab. 6, S. 207 und 8, S. 214 u. 215).

Die Zahl der Fälle, wo vorbereitende Untersuchungen und Destillationen notwendig werden, ist gegenüber allen anderen analytischen Methoden erheblich herabgesetzt. Nichtflüchtige Stoffe müssen immer abgetrennt werden, da sie in den Säulen zurückgehalten werden und damit deren Eigenschaften ändern können. Auch bei Anwesenheit von Stoffen mit sehr weit auseinanderliegenden Siedepunkten empfiehlt es sich, die Probe grob in zwei bis drei Schnitte zu zerlegen, um die Arbeitstemperatur und damit die Meßdauer besser anpassen zu können. Beispiel: Gaschromatographisch erfordert die quantitative Bestimmung *aller* Bestandteile einschließlich des hochsiedenden Butoxyls aus dem undestillierten Testgemisch 7 eine Registrierdauer von 2 Std statt 30 bis 50 min ohne Butoxyl.

Die meist erreichte *vollkommene* stoffliche Trennung der Gemischkomponenten bedeutet, daß die den Trennsäulen nachgeschaltete Meßzelle (Detektor) im wesentlichen nur auf hochverdünnte *Zwei*stoffsysteme, bestehend aus dem Trägergas, beladen mit nur wenigen Vol-% Dampf einer reinen Komponente, zu reagieren hat. Deshalb ist eine direkte gegenseitige Beeinflussung der Lösungspartner während des Meßvorgangs nicht zu erwarten.

Für die quantitative Seite der Analyse ist nun das Verhalten des *Nachweisgerätes* entscheidend, das für die Messungen der stofflichen Änderungen im eluierenden Gasstrom Verwendung findet. Vom Detektor wird erwartet, daß er ein dem Mengenanteil des eluierten Stoffes im Trägergas eindeutig zuordnenbares Meßsignal gibt, möglichst mit linearer Konzentrationsabhängigkeit, damit nicht umständliche Eichungen über absolut dosierte Mengen nötig werden. Denn es ist sehr schwierig, die in der GC verwendeten sehr *kleinen* Flüssigkeitsmengen *genau* abgemessen in das Gerät einzuschleusen.

Als ideal müßte man einen Empfänger bezeichnen, der außerdem völlig von den spezifischen Eigenschaften der zu analysierenden Stoffe abstrahiert und für gleiche Volumenanteile jedes Dampfes im Trägergas gleiche Signalspannungen abgibt. Eichungen sind dann unnötig, denn das Integral der zeitlichen Änderung der in Form eines „Peaks" von einem Schreiber registrierten elektrischen Meßspannung ist dann direkt proportional dem Mol-Anteil der Komponente in der ursprünglichen Mischung. Ein solcher Empfänger hätte zudem den Vorteil, daß er bei mangelnder Trennung einzelner Komponenten wenigstens deren Summe richtig wiedergibt. Aber auch dann, wenn sich die Signalstärke je

Konzentrationseinheit im Trägergas aus allgemein leicht zugänglichen Stoffeigenschaften voraussagen läßt, wie etwa bei der Gasdichtewaage nach Martin und James[15], werden Eichungen überflüssig.

In der Praxis hat nun als Nachweisprinzip die Abhängigkeit der *Wärmeleitfähigkeit* von der Gaszusammensetzung besonders allgemeine Anwendung gefunden. Denn die Meßzellen, die die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases messen, wenn es mit verschieden großen Mengen eines Dampfes beladen ist, sind relativ leicht und billig auch bei hohen Ansprüchen an Genauigkeit und Empfindlichkeit zu konstruieren.

Seitdem die GC von ihrem Ursprungsland England aus sehr schnelle Verbreitung, vor allem in den USA, gefunden hatte, wurde anstelle von Stickstoff die Verwendung von *Helium* als Trägergas propagiert, das dort billig in großer Reinheit zu haben ist. Die hohe Wärmeleitfähigkeit dieses Gases versprach Erhöhung der Detektorempfindlichkeit. Vor allem aber hielt man mit Helium als Trägergas das oben genannte Ideal einer quantitativen Auswertung der Chromatogramme ohne Eineichung für verwirklicht[5]. Wenn man nämlich die Gültigkeit der einfachen Mischungsregel für die resultierende Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches λ_M voraussetzt, sollten sich die individuellen Unterschiede der kleinen Leitfähigkeiten λ_D organischer Dämpfe gegenüber einer sehr hohen Leitfähigkeit des Trägergases λ_{Tr} kaum auswirken. Mit

$$\lambda_M^{ideal} = (x - 1) \cdot \lambda_{Tr} + x \cdot \lambda_D \qquad (1)$$

(x = Volumen- bzw. Molenbruch) ist die dem Ausgangssignal proportionale Meßgröße[9] der relativen Leitfähigkeitsänderung gegeben zu

$$(\lambda_{Tr} - \lambda_M^{ideal})/\lambda_{Tr} = x\,(1 - \lambda_D/\lambda_{Tr}) \; . \qquad (2)$$

Da λ_D z. B. für 100° C Arbeitstemperatur für die meisten organischen Dämpfe zwischen 5,5 und 2 Einheiten (10^{-5} cal cm^{-1} sec^{-1} $Grad^{-1}$) liegt, sollte bei $\lambda_{Tr}^{100°} = 40{,}5$ für Helium der Meßwert nur zu 5—13% individuell von der Art des eluierten Stoffes abhängen, und damit nur maximal um 8% (bei gleicher Konzentration), meist jedoch erheblich weniger, mit der Natur des Dampfes variieren. Das bedeutete für den Anteil der integrierten Peaks an der Gesamtpeakfläche Proportionalität mit den Molenbrüchen der Komponenten in der Mischung mit einer Abweichung von nicht größer als λ_D/λ_{Tr} *. Die von H. H. Hausdorff[5] mitgeteilten Analysen scheinen die Erwartungen ausgezeichnet wiederzugeben, konnten aber bisher noch von keiner Seite bestätigt werden. Vielmehr wurde fast allgemein — parallel mit unseren Erfahrungen[20] — festgestellt, daß die relativen Peakflächen viel besser auf Gewichtsprozente[3]

* Die bei H. H. Hausdorff[4] angegebene Beziehung für die Signalstärke ist nicht richtig.

Tabelle 6

Lösungsmittel 7

	Gegeben		Gefunden		
	Gew.-%	Mol-%	a	b	c
Benzol	7,5	6,3	7,5	8,2	8,1
Toluol	12,5	8,9	13,7	13,5	13,7
Xylol	12,5	7,7	11,3	11,4	11,0
Methanol	25,0	51,0	27,3	27,5	27,9
Butanol	5,0	4,4	8,0	7,5	7,3
Äthylacetat	5,0	3,7	5,0	6,0	5,7
Butylacetat	30,0	16,9	27,2	23,8	24,2
Butoxyl*	2,5	1,1	—	2,1	2,1

a Testanalyse; b, c Spätere Nachmessung mit anderem Gerät und exakter elektronischer Integrierung, alle in % Peak-Fläche; * = Methoxy-butylacetat (Kp: 171,8° C).

Lösungsmittel 12

	Gegeben		Gefunden
	Gew.-%	Mol-%	%
Toluol	10,0	9,9	11,5 [11,5]
Xylol	10,0	8,6	9,3 [8,9]
Tetrachlorkohlenstoff	6,0	3,6	4,1 [5,4]°
Butanol	34,0	41,7	36,0
Äthylacetat	20,0	20,6	21,0
Butylacetat	20,0	15,6	17,9

[] mit innerem Standard; ° chemische Chlorbestimmung: 5,82%.

Lösungsmittel 6

	Gegeben		Gefunden		
	Gew.-%	Mol-%	%	*	%
Methanol	18,18	38,0	26,3	24,2	[20,7]
Methylenchlorid	72,72	57,3	72,6	66,8	[72,0]°
Toluol	—	—	0,2	0,2	
Xylol	—	—	1,0	0,9	
Solvent-Naphtha	9,09	~4,7	—	(8)	

*korrigiert auf Verdunstungsrückstand von 8%; [] mit innerem Standard; °chem. Cl-Bestimmung: 69,4%.

als Konzentrationsmaß passen, manchmal aber auch einen zwischen Gewichtsprozenten und Molprozenten liegenden Wert ergeben[1,20]. Zusammenfassend hat darüber und über die damit verbundenen Auswert- und Eichprobleme kürzlich G. Schomburg[20] berichtet. Eine befriedigende Erklärung für den eigentümlichen Sachverhalt, daß die Peakflächen häufig mit *guter* Näherung den Gewichtsprozenten der Mischung entsprechen, ist meines Wissens bisher noch nicht veröffentlicht worden.

Betrachten wir nun, wie in diesem Lichte das durch GC gewonnene Ergebnis unserer Testanalysen erscheint, wobei wir in Tab. 6 drei Beispiele herausgegriffen haben (vgl. auch Tab. 3, S. 185):

Versuchsbedingungen. Geräte: Fraktometer Mod. 154 der Perkin Elmer Corp., Norwalk, Conn. und Bodenseewerk Überlingen.

Säulen: 2 m und 4 m Säulen mit Diisodecyl- und Diisononylphthalat sowie Benzyldiphenyl auf Celite und Sterchamol 0,3—0,4, Arbeitstemperatur angepaßt 60—110° C, Strömungsgeschwindigkeit 60—150 ml Helium/min.

Auswertung: überwiegend durch innere Normierung unter Benutzung des Produktes aus Halbwertsbreite und Peakhöhe als Peak-Flächenmaß; in einigen Fällen Integration durch Ausschneiden und Wägung der Peaks; teilweise Messung über inneren Standard.

Wenn man keine hohen Ansprüche an die Genauigkeit stellt, so kann man mit dem Analysenergebnis zufrieden sein, allerdings nur, wenn man die relativen Peakflächen, gemessen in Einheiten der Summe der Peakflächen, als Gewichtprozente interpretiert. Dabei besteht deutlich die Tendenz, daß Stoffe mit hohem Molekulargewicht zu niedrig bewertet sind, Stoffe mit kleinem Molekulargewicht dagegen zu hoch: auffällig bei Methanol, Butylacetat und Tetrachlorkohlenstoff.

Wo durch GC gewonnene Werte stark von spektroskopisch ermittelten Gehalten abwichen, oder der Verdacht bestand, daß ein hochsiedender Anteil nicht zur Anzeige kam, wurde mit innerem Standard kontrolliert. Wir haben indes in dieser Hinsicht nicht übermäßig viel Mühe aufgewandt, schon deshalb nicht, weil uns die wahren Werte nicht zur Verfügung standen und damit die Richtung der Abweichung nicht immer klar war. Es fehlte uns häufig auch an Gesichtspunkten, die Feststellungen zu verallgemeinern oder zu systematisieren, weil der Einfluß von Peaküberlagerungen und Restadsorption nicht immer voll erkannt wurde. Außerdem war es nicht klar, wieweit apparative Einflüsse die Messungen verfälschten.

Ich wiederholte deshalb einige Messungen mit einem selbstgebauten Gerät, bei dem ich von der Anfertigung her die meßtechnischen Parameter gut übersehen konnte, besonders auch die elektrischen Eigenschaften des Detektors.

(Arbeitstemperatur: 102° C, 200 ml He/min, 4 m-Phthalatsäule mit Sterchamol 0,3—0,4; elektronisch gesteuerte Thermostatisierung, Kontrolle des Temperaturgleichgewichtes durch Thermoelemente, Thermistoren-Meßzelle in großem Kupferblock, sorgfältige Vorwärmung des Trägergases.)

Zugleich wurde die Integrierung der Signale *elektronisch* mit einem zerhackerstabilisierten Rechenverstärker („Ease" Mod. 1048 Berkeley Div., Beckman Instr.) von besonders guter Nullpunktsstabilität vorgenommen. (Integration der Ausgangsspannung von minimal 0,1 bis maximal etwa 60 mV *direkt*; Bereichserweiterung der Integration durch Umschalten der Rechenkapazitäten mit Schreiberendkontakt nach einem Vorschlag von Dr. G. Bergmann, Dortmund.) Für die Güte der Integration des einzelnen Peaks ist die Vollständigkeit der Trennung ausschlaggebend, vgl. Abb. 11 und Abb. 12 (S. 210), und die Nullinienwanderung des Detektors, doch läßt sich letztere, wenigstens teilweise, graphisch eliminieren.

Wie man aus Tab. 6 (S. 207) entnehmen kann, stimmen die an Gemisch 7 so erhaltenen Werte (Reihe b und c) im großen Ganzen mit

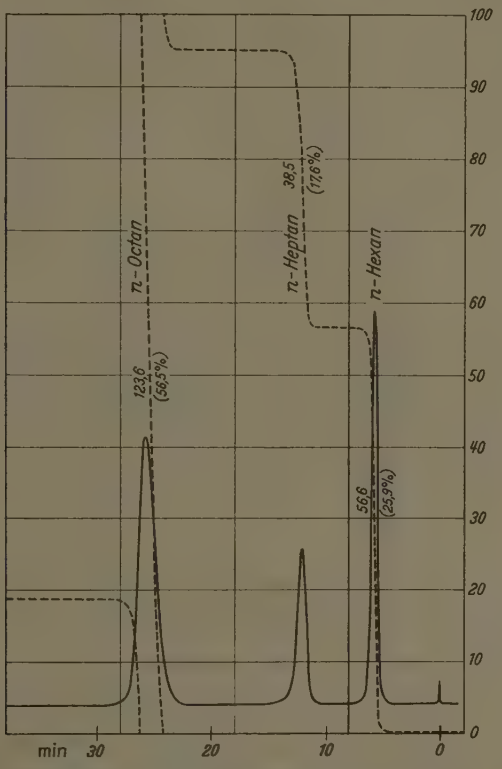


Abb. 11. Beispiel eines Gaschromatogramms differentiell (——) und integral (— — —) registriert. Die beiden synchron abgelaufenen Registrierungen wurden — entsprechend orientiert — übereinander gezeichnet. Jede Stufenhöhe ist proportional $\int_{t_1}^{t_2}$ Detektorspannung $\times$ d t + U_0. (t_2—t_1 Breite eines Peaks von Detektorausgangsspannung Null bis Null). Wenn der das Integral aufzeichnende Schreiber Vollausschlag erreicht hat, schaltet er das RC-Glied des Rechenverstärkers auf ein gleichgroßes RC′ um mit der Anfangsspannung $U_0 = 0$. Durch diese automatische Meßbereichserweiterung können die Integrale aller Peaks mit der gleichen Absolutgenauigkeit, mit der höchsten Empfindlichkeit ohne Anpassung der Detektorausgangsspannung registriert werden. Umschaltzeit $\ll$ Zeitdauer des Vollausschlags = 1 sec. Die eingezeichneten Zahlen veranschaulichen die Auswertung

den früheren Ergebnissen befriedigend überein. Die erwähnte Tendenz wird sogar noch etwas deutlicher. Weiter konnte ich in diesem Zusammenhang folgenden Sachverhalt sicherstellen:

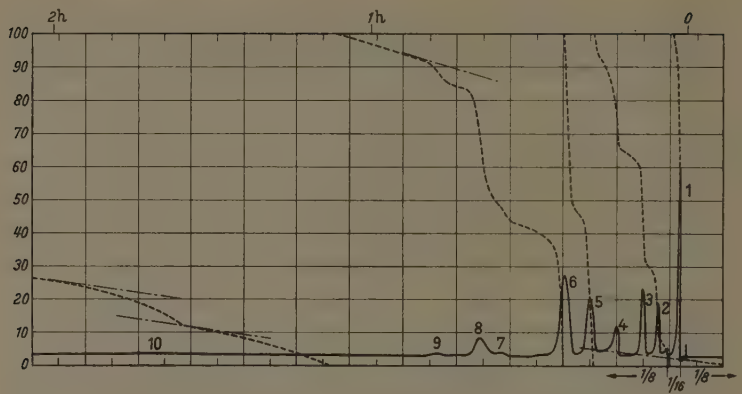


Abb. 12. Gaschromatogramm von Testgemisch 7 differentiell (——) (Schreiberausschlag = 5 mV, Empfindlichkeit $^1/_8$ bzw. $^1/_{16}$ der Detektorausgangsspannung) und elektrisch integriert (— — —) aufgenommen (Zeitkonstante 1,25 sec). Strömungsgeschwindigkeit ~ 200 ml Helium/min, Substanzmenge ~ 100 µl; 4 m-Diisononylphthalatsäule auf 0,3—0,4 mm Sterchamol, lichter Säulendurchmesser 6 mm; kleinste integrierte Spannung ≤ 0,2 mV („Butoxyl" am (linken) Ende der Registrierung). Diese Registrierung stellt das Äußerste an Anforderung hinsichtlich Stabilität der Anordnung dar, was man erwarten kann. Die Nullpunktswanderung der Detektorausgangsspannung läßt sich, wie in dem Diagramm durch Hilfslinien (— · — · —) angedeutet, graphisch eliminieren. Mit einigem Fingerspitzengefühl kann man graphisch auch geringere Peaküberlagerungen berücksichtigen. Beachte den unsymmetrischen Peakauslauf bei 1 und 4 („Taling") durch Adsorption am Trägermaterial. *1* Methanol, *2* Äthylacetat, *3* Benzol, *4* n-Butanol, *5* Toluol, *6* Butylacetat, *7* Äthylbenzol, *8* m + p-Xylol, *9* o-Xylol, *10* „Butoxyl"

1. Für Mischungen von n-Hexan (MG 86,18) mit Tetrachlorkohlenstoff (MG 153,84) entsprechen die normierten (elektronisch ermittelten) Peakflächen fast genau dem Molenbruch (Mol-%).

2. Für Mischungen von n-Hexan mit n-Heptan (MG 100,21) und n-Octan (MG 114,23) kommen die Peakflächenanteile den Gewichtsanteilen (Gew.-%) sehr nahe.

3. Bei n-Hexan- und Methylenchlorid-(MG 84,94)- Gemischen, für die die Konzentrationsangaben in Mol-% und Gew.-% praktisch zu sammen fallen, liefern die Chromatogramme von beiden Konzentrationsmaßen stark abweichende, vom Mischungsverhältnis abhängende Werte für die prozentualen Peakflächen.

Das Bestehen so gegensätzlicher Grenzfälle für denselben Stoff zeigt, daß in den obigen Annahmen (Gleichung 1 und 2) offensichtlich ein grundlegender Sachverhalt mißachtet worden ist.

Es läßt sich nämlich zeigen, daß *schon* nach der elementaren kinetischen Gastheorie sich die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen *nicht* additiv verhalten *kann*, auch oder gerade bei stark verdünnten Systemen nicht: Bei der Wärmeleitung in Gasen handelt es sich um ein Transportphänomen, bei dem es, ebenso wie bei der inneren Reibung, nicht nur auf

die Geschwindigkeit der Energie transportierenden Moleküle ankommt, sondern auch auf die Zahl der behindernden Stöße.

Die Transportgeschwindigkeit in einem Gasgemisch wird nämlich nicht nur dadurch vermindert, daß schnelltransportierende Teilchen durch schwerere, langsamere ersetzt werden — wenn dies allein maßgebend wäre, bestünde Additivität —, sondern auch dadurch, daß der größere Wirkungsquerschnitt der schwereren Teilchen die schnellen, leichten, also diejenigen, die den Hauptanteil zum Transport beitragen, besonders behindert und in ihrer Richtungsverteilung beeinflußt. Denn für die in die Wärmeleitfähigkeit eingehende freie Weglänge sind neben Stößen zwischen gleichen Teilchen auch solche zwischen verschiedenen zu berücksichtigen.

Die Durchführung dieses Gedankens führt für die Wärmeleitfähigkeit zu einer Mischungsregel

$$\lambda_M = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12}\,\frac{x}{1-x}} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{21}\,\frac{1-x}{x}} \tag{3}$$

von analoger Form, wie sie sich schon bei der inneren Reibung von Gasen bewährt hatte. In der Schreibweise

$$\lambda_M = \frac{(1-x)\cdot\lambda_1}{A_{12} + (1-x)\,(1-A_{12})} + \frac{x\cdot\lambda_2}{A_{21} + x\,(1-A_{21})}$$

sieht man deutlich den Unterschied zu (1).

Für kleine Molenbrüche erhalten wir aus (3) für die relative Leitfähigkeitsänderung näherungsweise:

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_M}{\lambda_1} \approx x\left(A_{12} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\cdot\frac{1}{A_{21}}\right) - x^2\left[A_{12}\,(A_{12}-1) - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\frac{1}{A_{21}}\left(\frac{1}{A_{21}} - 1\right)\right] \tag{4}$$

mit $\lambda_1 \equiv \lambda_{Tr}$ und $\lambda_2 \equiv \lambda_D$ vgl. Seite 206.

Die auf die Konzentrationseinheit bezogene Meßgröße geht nicht mehr mit dem Gewicht (Eichfaktor bei der Flächennormierung)

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_M^{ideal}}{\lambda_1 \cdot x} = 1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \text{konst.} \leq 1, \tag{2a}$$

sondern mit einem konzentrationsabhängigen Faktor

$$F \cdot \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_M^{ideal}}{\lambda_1 \cdot x} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) = A_{12} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\cdot\frac{1}{A_{21}} - x\cdot f\left(A_{12}, A_{21}, \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)\ldots$$

$$= F_0 - x\cdot f\ldots \tag{4a}$$

da nach (2) $\frac{\lambda_1 - \lambda_M^{ideal}}{\lambda_1 \cdot x} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \equiv 1$

ein.

Die Bedeutung dieser Betrachtung ergibt sich nun daraus, daß es mir gelungen ist, aus experimentellen Molekulardaten allein, diese F-Werte absolut zu berechnen* und damit Voraussagen über stoffspezifische Signalstärken und ihre Konzentrationsabhängigkeit zu machen.

Einzelheiten über Ableitung und Rechnung sollen in einer folgenden Publikation zusammen mit weiteren Zahlenwerten gegeben werden. Hier sei nur soviel gesagt, daß die F-Werte die Verhältnisse der Peakflächen etwa richtig wiedergeben; mehr noch, daß sich verstehen läßt, warum die GC-Flächenprozente für manche Gemische einmal mit den Gewichtsprozenten, ein andermal mit den Molprozenten übereinstimmen:

1. Werden die integralen Signale zweier Stoffe im Verhältnis der *Molprozente* wiedergegeben, so kann man daraus schließen, daß die relative Leitfähigkeit des Trägergases für beide Stoffe durch die gleiche Anzahl Moleküle um den gleichen Betrag erniedrigt wird, beide Stoffe also für gegebene Meßtemperatur und Trägergas gleiche F-Werte besitzen. Führt dagegen eine GC-Messung zu *Gewichtsprozenten*, so heißt dies, daß die schwereren Moleküle einen größeren Effekt hervorbringen als die leichten, und daß die F-Werte etwa proportional mit den Molekulargewichten wachsen, d. h. $F/M \simeq$ konst.

2. Wie schon erwähnt, lassen sich die A's und damit die Empfindlichkeitsfaktoren F aus Moleküldaten berechnen. Insbesondere ist für eine gegebene Temperatur

$$A_{12} = \text{konst.} \frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_1^2} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_2}\right)^{1/2}$$

mit dem durch die Koeffizienten der inneren Reibung η ausdrückbaren Verhältnis der Stoßquerschnitte $\left(\sigma_{12} = \frac{\sigma_1}{2} + \frac{\sigma_2}{2}\right.$ Stoßdurchmesser beim Zusammenstoß des Teilchens 1 mit Teilchen 2, M Molekulargewichte). Das kugelig gebaute CCl_4 hat einen im Vergleich zur Molekülmasse kleinen Stoßquerschnitt. Bei den sperrigen, vorzüglich in einer oder zwei Dimensionen sich erstreckenden Kohlenwasserstoffmolekülen wächst der Stoßquerschnitt grob proportional mit dem Molekülgewicht und ebenso etwa wächst F (mit Helium als Trägergas).

Die Tab. 7 zeigt einige Ergebnisse, gerechne für 100° C unter Benutzung von Literaturdaten für λ, η und die Sutherland-Konstante C, wieder.

In Abb. 13 ist die Abhängigkeit der F-Werte einiger Stoffe von ihrer Konzentration im Trägergas (He) beispielhaft dargestellt. Bei ihrer Beurteilung ist zu beachten, daß man wegen der Konzentrationsverteilung innerhalb eines Peaks einen Mittelwert $\bar{F}$ zu berücksichtigen

* Im Gegensatz zu A. L. Lindsay u. L. A. Bromley[14], die für eine Reihe von Gaspaaren die Mischleitfähigkeit durch Beziehung (3) mit teilweise empirisch angepaßten A-Werten darstellten, benutzte ich für die A-Werte nur die exakte kinetische Ableitung.

Tabelle 7

	F_0	$F_0/M \cdot 10^2$	F_0/F_0-Benzol $\cdot 10^2$	Relative Response/Mol nach ROSIE u. GROB[19]
n-Butan	1,451	2,50	91,4	—
n-Pentan	1,737	2,42	109	105
n-Hexan	1,906	2,21	120	123
n-Heptan	2,128	2,12	134	143
n-Octan	2,521	2,20	159	160
n-Nonan	2,904	2,26	183	177
c-Hexan	1,796	2,26	113	114
Benzol	1,588	2,03	100	100
Toluol	1,830	1,99	115	116
CCl_4	1,772	1,15	112	—
CH_2Cl_2	1,242	1,46	78,2	—
Methanol	0,8166	2,55	51,5	—
Äthanol	1,0721	2,33	67,5	—

hat, der bei einer Dreiecksverteilung $\overline{F} \simeq F_0 - {}^2/_3 f \cdot x_{max}$ beträgt, wobei x_{max} die maximale Konzentration des Peaks bedeutet. Ein Peak, der in seiner Spitze maximal eine Konzentration von 5 Vol.-% n-Octan erreicht, würde demnach im Mittel mit einer um etwa 6% geringeren Empfindlichkeit von $\overline{F} \simeq 2{,}38$ anstatt $F_0 = 2{,}52$ gemessen werden, bei Gauß-Verteilung etwas höher. Wie Abb. 13 weiterhin zeigt, wird diese Konzentrationsabhängigkeit mit der Absolutgröße von F_0 stärker und kann sich in einer mehr oder weniger geringen Abhängigkeit von der Einspritzmenge, dem Mischungsverhältnis und schließlich auch von Retentionszeit bzw. -volumen, und damit von den Versuchsbedingungen und Lösungspartnern, auswirken. Denn die Retentionszeit bestimmt die Breite der Konzentrationsverteilung im Peak und damit die Mittelwertsbildung. Solche wenn auch schwache Abhängigkeit von den genannten Bedingungen konnte ich auch tatsächlich in einigen Fällen nachweisen.

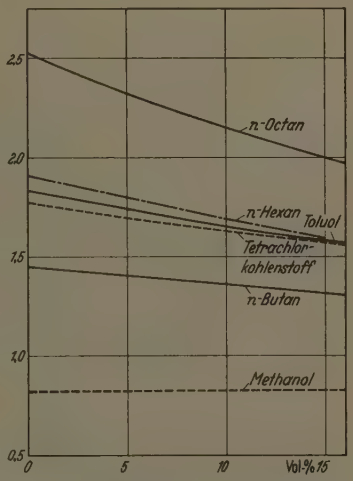


Abb. 13. Abhängigkeit einiger F-Werte vom Mischungsverhältnis im Trägergas (Helium)

Tabelle 8. *Vergleichende Übersicht der Analysenergebnisse von Testgemischen, die vom Untersuchungslabor* Die in Ludwigshafen versiegelten Sollwerte wurden den Untersuchern erst

	1			2			3			4			5		
	IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC
Benzol							*								
Toluol	22.0	20	22.2	16.7	15.92	20.2	12.9	15.0	13.9	25.9	*23.74*	25.0			
Xylol	18.7	20	18.9	15.6	15.92	15.0				25.4	*23.74*	28.2			
Tetrachlorkohlenstoff															
Methylenchlorid															
Schwefelkohlenstoff															
Dioxan															
Methanol							31.0	36.0	36.4				20.2	20.0	24.8
Äthanol (96%ig)					8.95			18.0						20.0	
Butanol		10			7.96						21.58			40.0	
Methylglykol °					9.95										
Äthylglykol °											7.19			20.0	
Butylglykol °					2.48			5.0							
Äthylacetat		15			19.91			13.0							
Butylacetat		30			18.90			13.0							
Äthylglykolacetat °															
Butoxyl °		5													
Solvent-Naphtha °											23.74				

° Technische Trivialbezeichnungen für 2-Methoxy-äthanol, 2-Äthoxy-äthanol, 2-Butoxy-äthanol, Toluol und Xylol, daher deren theoretischen Werte in 4 und 6 zu niedrig — * 3: UV-Wert für Toluol chromatographie; th = Sollwert (Theorie); UV =

Im allgemeinen geben aber auch schon die F_0-Werte das typische Verhalten wieder und gestatten Voraussagen, wann die Mischungskonzentration gaschromatographisch in Gew.-% oder in Mol-% gemessen wird, insbesondere dann, wenn ihre Absolutgröße gering ist.

Abb. 13 zeigt nun (vgl. experimentellen Befund 1, S. 210) daß die Kurven der Empfindlichkeitswerte für CCl_4 und C_6H_{14} auch fast, wie erwartet, zusammenfallen, die F-Werte also nahezu gleich sind, besonders wenn man berücksichtigt, daß C_6H_{14} im Chromatogramm (Phthalatsäule) fast um die Hälfte früher kommt als CCl_4 und deshalb mit einem $\bar{F}$ eingeht, das höheren Spitzenkonzentrationen entspricht. Auch aus Tab. 7 kann man voraussagen, daß einige Stoffe mit ähnlichen F_0-Werten im Gemisch bei der chromatographischen Integration in Mol-% dargestellt werden. Entsprechend entnimmt man aus der Spalte 3, daß für viele Kohlenwasserstoffe die Empfindlichkeiten je Gewichtseinheit F_0/M nahe beieinanderliegen, und daß deshalb im Gemisch die Peakflächen direkt zu Mengenangaben in Gewichtsprozenten führen —, im Übereinstimmung mit der Erfahrung. In diesem Konzentrationsmaß würden Methanol und auch Äthanol zu hoch bewertet werden, CCl_4 und CH_2Cl_2 dagegen zu niedrig, wie man aus den über bzw. unter dem Durchschnitt liegenden F_0/M-Werten entnehmen kann, auch hier mit unserer Erfahrung übereinstimmend (vgl. Tab. 6, S. 207). Ebenso wie man die F-Werte zur Normierung der gemessenen Peakflächen auf Mol-% verwenden kann,

der BASF Ludwigshafen durch Vermittlung von Herrn Prof. Dr. WURZSCHMITT *hergestellt wurden.* bekannt *nach* Übermittlung der Ergebnisse an das Bundesarbeitsministerium

6			7			8			9			10			11			12		
IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC	IR	th	GC
			7.4	7.5	7.5	2.5	2.75	3.8	2.4*	2.5	2.7									
0.2	0	0.2	11.2	12.5	13.7										10.5	9.0	11.8	10.8	10.0	11.5
1.0	0	0.9	12.2	12.5	11.3	11.6	12.25	12.0							8.7	9.0	8.1	8.7	10.0	8.9
																		5.7	6.0	5.4
70.1	72.72	72.0																		
															5.7	6.0	5.3			
												20.7	15.0	14.0						
15.9	18.18	20.7	23.7	25.0	27.3				6.8	7.0	8.7									
			5.0			15 0			27.5			15.0			15.15			34.0		
									12.5						7.5					
															7.5					
									11.5			10.0			10.0					
			5.0			20.0			20.0			40.0			23.35			20.0		
			30.0			40.0			19.0			5.0						20.0		
						10.0						12.5			12.5					
			2.5																	
	9.09											2.5								

2-Äthoxy-äthylacetat, Methoxy-butylacetat, höhere Aromaten (Kp $>$ 150° C) mit mindestens 10% 15.1; 9: UV-Wert für Benzol 2.43, — IR = Ergebnis der Infrarotanalyse; GC = Ergebnis der Gas-Ergebnis der Ultraviolettanalyse; alle in Gew.-%.

so könnte man deshalb mit den F/M-Werten auf Gewichtsprozenzte normieren.

Wenn man bedenkt, daß einige der bei der Berechnung zugrunde gelegten kinetischen Werte mit Unsicherheit behaftet sind (vor allem in C- und einigen η-Daten), so muß man staunen, wie gut der Sachverhalt qualitativ wiedergegeben wird. Aber auch quantitativ gibt es in einigen Fällen Anschluß an die Erfahrung: So stimmen meine auf Benzol bezogenen F_0-Werte mit den Daten der relativen Ansprechempfindlichkeiten, die ROSIE und GROB[19] empirisch bestimmten (Tab. 7, Spalte 5), gut überein, soweit die gleichen Stoffe untersucht wurden.

Die Ergebnisse der eingangs erwähnten Testanalysen sind in Tab. 8 zusammengefaßt, soweit sie schädliche Stoffe betreffen, gemeinsam mit Angaben über das Lösungsmilieu.

Ein Versuch, ob durch Anwendung der F-Werte bei der Normierung die GC-Ergebnisse der Testanalysen den theoretischen Werten näher kommen, ließ sich leider nicht durchführen, einmal weil sich die Berechnungen nur für eine beschränkte Anzahl von Stoffen durchführen lassen, für die kinetische Daten bekannt sind, zum anderen deshalb, weil hier noch andere Einflüsse außer den bisher genannten eine Rolle spielen. Auf einen wichtigen solchen sei eben noch kurz eingegangen: den „Taling"-Effekt, den einige Stoffe, vor allem Alkohole, im Gaschromatogramm zeigen, wenn der Säulensupport Restadsorptivität aufweist. Vor allem bei nicht säuregewaschenem Sterchamol („Ziegelmehl") kann dieser Effekt auftreten.

Beispiel: Im Gemisch 3, das Äthanol und Methanol gemeinsam enthält, wird Äthanol mit 24,4% (*weit* über dem Sollwert) und Methanol zu 36,4% (fast gleich dem Sollwert) gefunden, während entsprechend den F_0-Werten *beide* Werte-Methanol aber mehr als Äthanol, darüber liegen sollten. (Überlagerung des Äthanolpeaks durch den Peakauslauf des Methanols). Etwas ähnliches trifft für das Paar Butanol-Toluol zu. Hier zeigt sich außerdem die Restadsorptivität noch in der Abhängigkeit der gefundenen Butanolmenge von der Absolutdosierung (Einspritzmenge). Der Butanolwert wächst mit der Einspritzmenge, da die Säule immer die gleiche adsorbierte Alkoholmenge verspätet abgibt.

Zusammenfassung

Es wird zusammenfassend über Erfahrungen berichtet, die während eines längeren Zeitraumes auf dem Gebiete der Lösemittelanalyse mit physikalischen Methoden gewonnen worden sind. An Beispielen wird auf die Vorbereitung des Analysengutes und auf die Behebung von Schwierigkeiten eingegangen, die durch Überlagerungen der charakteristischen Absorptionen bzw. Peaks, durch Beeinflussung der Halbwertsbreiten und Verschiebung der Absorptionsfrequenzen durch die Lösungspartner entstehen. Besonders wird die Frequenzerhöhung der γ-CH-Schwingungen von Aromaten und Olefinen in einigen Lösungsmitteln untersucht und mit einer solvatisierenden Donator-Akzeptorwechselwirkung des Lösungsmittels mit π-Elektronen in Verbindung gebracht. Die Extinktionskoeffizienten von zwanzig analytischen Banden werden in Abhängigkeit von der Extinktion und vom nominellen Auflösungsvermögen des Spektrometers mitgeteilt. Für die Sicherheit und Schnelligkeit des quantitativen Auswertens von Gaschromatogrammen ist es von Bedeutung, daß allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der Eichgrößen von dem Charakter der Substanz aufgezeigt werden können. Es werden Empfindlichkeitsfaktoren für die Flächennormierung aus kinetischen Daten errechnet und eine Erklärung für den Zusammenhang zwischen integrierter Meßgröße und den Konzentrationsmaßen (Gewichts- bzw. Mol-%) gegeben.

Das Ergebnis der Analyse von zwölf Testgemischen wird mitgeteilt.

Bei der spektroskopischen Eichung und der Ausführung von Infrarotanalysen erfreute ich mich in den ersten Jahren der Unterstützung durch meine Frau Anneliese und durch Frau Brigitte Langenfurth.

Danken möchte ich vor allem Frl. H. Finger, die sich, obwohl frisch von der Schule kommend, mit den Testanalysen in ein schwieriges Gebiet der IR-Analyse schnell eingearbeitet hat.

Dank gilt ferner Herrn G. Schroth, der mir wertvolle Hilfe leistete bei der Korrelierung der Analysenergebnisse und Herrn H. Hick für die Hilfe beim Bau elektronischer Meßgeräte.

Literatur

[1] Browning, L. C., u. J. O. Watts: Analyt. Chemistry **29**, 24 (1957); vgl. diese Z. **157**, 434 (1957). — [2] Bundesministerium f. Arbeit: Bundesarbeitsblatt (B.Arb.Bl.) **1954**, 138. — [3] Dimbat, M., P. E. Porter u. F. H. Stross: Analyt. Chemistry **28**, 290 (1956); vgl. diese Z. **154**, 36 (1957). — Fredericks, E. M., u. F. R. Brooks: Analyt. Chemistry **28**, 297 (1956); vgl. diese Z. **154**, 37 (1957). — Nunez, L. J., W. H. Armstrong u. H. W. Cogswell: Analyt. Chem. **29**, 1164 (1957); vgl. diese Z. **161**, 449 (1958). — [4] Hausdorff, H. H.: Chemiker-Ztg. **81**, 392 (1957); vgl. diese Z. **160**, 123 (1958). — [5] Hausdorff, H. H.: Vapor Fractometry, Perkin Elmer Corp., Norwalk, Conn. 1955. — Lichtenfels, D. H., S. A. Fleck, F. H. Burow u. N. D. Coggeshall: Analyt. Chemistry **28**, 1376 (1956); vgl. diese Z. **157**, 379 (1957). — Hausdorff, H. H.: Vapor Fractometry II, Proc. Symp. Vapor Phase Chromatography, London 1956, S. 377. — Miller, C. T.: Research and Engng. **2**, 26 (1955). — Hausdorff, H. H.: Chemiker-Ztg. **81**, 392 (1957); vgl. diese Z. **160**, 123 (1958). — Lichtenfels, D. H., S. A. Fleck u. F. H. Burow: Analyt. Chemistry **27**, 1510 (1955); vgl. diese Z. **152**, 442 (1956). — [6] Hoffmann, E.G., B. de Jong u. K. Schneider: B. Arb. Bl. **1955**, 491. — [7] Horsley, L. B., u. Mitarb.: Aceotropic Data, No. 6 of the Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington 1952. — [8] Josien, M. L., u. N. Fuson: J. chemic. Physics **22**, 1164, 1169 (1954). — [8a] Greinacher, E., W. Lüttke u. R. Mecke: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 23 (1955). — [9] Keulemans, A. I. M., u. C. G. Verver: Gaschromatography, New York 1957, S. 80. — [10] Kirkwood, J. G.: J. chemic. Physics **5**, 14 (1937). — Bauer, E., u. M. Magat: J. Physique Radium **9**, 319 (1938). — [11] LaLau, C.: Preprint read at the Inst. of Petroleum Hydrocarbon Res. Group Conference on Molecular Spectroscopy, London 1958. — [12] Lesesne, S. D., u. H. L. Lochte: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 450 (1938); vgl. diese Z. **122**, 368 (1941). — Koch, H., F. Hilberath u. F. Weinrotter: Chem. Fabrik **14**, 387 (1941). — Koch, H., u. F. Hilberath: Brennstoff-Chem. **22**, 138 (1941). — Lockwood, J. A., R. L. le Tourneau, R. Matteson u. F. Sipos: Analyt. Chemistry **23**, 1398 (1951). — [13] z. B. Lewis, J. S., H. W. Patton u. W. I. Kaye: Analyt. Chemistry. **28**, 1370 (1956); vgl. diese Z. **156**, 119 (1957). — [14] Lindsay, A. L., u. LeR. A. Bromley: Ind. Engng. Chem. **42**, 1508 (1950). — [15] Martin, A. J.P., u. A. T. James: Biochemic. J. **63**, 138 (1956); vgl. diese Z. **154**, 438 (1957). — [16] Persiel, H.: Analyse von Lösungsmittelgemischen in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. II, Stuttgart 1953, S. 911. — Kerckow, F. W.: Angew. Chem. **66**, 27 (1954); vgl. diese Z. **146**, 213 (1955). — Jacobs, M. B., u. L. Scheflau: Chemical Analysis of Industrial Solvents, New York 1953. — Thinius, K.: Anleitung zur Analyse der Lösungsmittel, Verlag Barth, Leipzig 1953. — [17] Ramsay, D. A.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 75 (1952); darin enthaltenes Tabellenmaterial graphisch dargestellt in: R. N. Jones, u. C. Sandorfy: Application of Infrared and Raman Spectroscopy in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry IX, New York 1956, S. 247. — [18] Raupp, G.: Tabelle der relativen Rückhaltevolumina, Bodenseewerk der Perkin-Elmer & Co., Überlingen; diese Z. **164**, 135 (1958). — Vgl. u. vielen anderen auch z. B.: Desty, D. H., u. B. H. F. Whyman: Analyt. Chemistry **29**, 320 (1957); vgl. diese Z. **195**, 67 (1957/58). — [19] Rosie, D. M., u. R. L. Grob: Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); vgl. diese Z. **162**, 133 (1958). — [20] Schomburg, G.: Vortrag Essen 1958, Tagung über Analyse von Kohlenwasserstoffen usw. mit physik. Methoden; diese Z. **164**, 147 (1958). — [21] Schomburg, G., u. E. G. Hoffmann: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1110 (1957). — Sheppard, N.: International Symposium on Hydrogen Bonding, Ljubljana 1957. — Schwab, G. M., u. G. Glatzer: Intern. Symp. on Hydr. Bond., Ljubljana 1957, vgl. auch Z. Elektrochem. **61**, 1028

(1957). — [22] u. a. Witham, B. T. in Proc. Symposium Vapor Phase Chromatography, edited by D. H. Desty, London 1956, S. 395. — [23] Wright, N.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 1 (1941). — Heigl, J. J., M. F. Bell u. J. U. White: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 293 (1947). — Hoyer, H.: Infrarot-Spektroskopie in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. III 2, 1955, S. 795.

Dr. E. G. Hoffmann, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), Kaiser-Wilhelm-Platz 1